ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XIX, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

Н. Г. ГЕРАСИМОВА, Т. Ф. ИВАНОВА, Н. С. СВЕНТИЦКИЙ, Г. П. СТАРЦЕВ, К. И. ТАГАНОВ и М. Э. ТРЕНТОВИУС *

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

Для возбуждения спектров применялся высоковольтный и низковольтный единичный импульсный разряд. Был выбран кратковременный разряд, чтобы предельно сократить контакт излучающего облака с окружающей средой, которую не всегда удается очистить от примеси определяемых газов.

В случае высоковольтной схемы (рис. 1) емкость в 6 μF заряжалась до напряжения 6 kV. Спектр возникающей при этом вспышки отличался сильным фоном, однако при понижении давления до 100 мм фон значи-

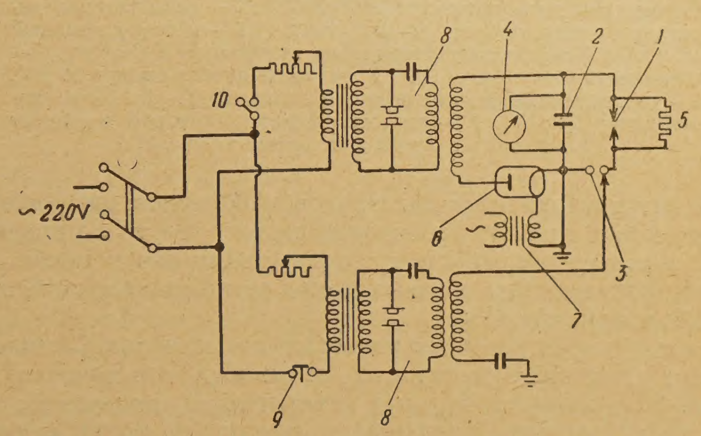


Рис. 1. Схема генератора высоковольтных импульсов: *1* — аналитический межэлектродный промежуток, *2* — батарея конденсаторов емкостью 6 μF, заряжаемая до 6 kV, *3* — вспомогательный искровой промежуток величиной 1,5 мм, *4* — киловольтметр, *5* — сопротивление 400 Ω, *6* — кенотрон, *7* — трансформатор для питания нити накала кенотрона, *8* — генератор ПС-39, *9* — кнопка, включающая поджигающую искру в *3*, что вызывает вспышку в *1*, *10* — ключ

тельно ослабевал и выбранная для анализа линия водорода 6562 Å выделялась в спектре достаточно отчетливо. Эта линия при большой плотности тока разряда была значительно расширена; вблизи нее располагались диффузные линии углерода 6578,03 и 6582,85 Å. Внутренним стандартом служила интенсивность фона спектра в области 6500 Å. Использовался спектрограф ИСП-51 с камерой УФ-85. Исследуемыми образцами были куски металла любой формы с зачищенной на плоскость поверхностью; подставными электродами служили заточенные на острие стерженьки из вольфрама или меди. Межэлектродный промежуток составлял 0,3 мм. Одной вспышки было достаточно, чтобы получить спектр на фотографической пленке типа «панхром-10».

---

* В проведении экспериментов принимали участие студенты-дипломанты: И. В. Дворникова, Б. В. Захарченя и А. А. Петров.

При этих условиях наклон градуировочного графика был сравнительно невелик и составлял около 0,15—0,20. Опыты в других средах (например в углекислоте, аргоне, хлоре, парах четыреххлористого углерода, парах четыреххлористого кремния), хотя и привели к возможности одновременного определения кислорода и азота, но не дали увеличения концентрационной чувствительности в обнаружении водорода.

Более прост вариант возбуждения спектров низковольтным импульсным разрядом (рис. 2) при атмосферных условиях, без изоляции от внешней среды. Опыты в других средах не привели к заметным улучшениям.

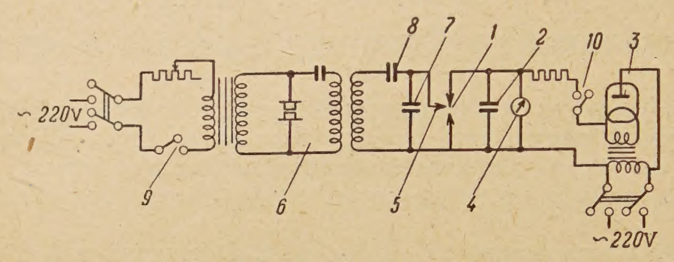


Рис. 2. Схема генератора низковольтных импульсов: *1* — аналитический межэлектродный промежуток, *2* — батарея электролитических конденсаторов общей емкостью 1000 μF, заряжаемых до напряжения 250÷280 V, *3* — кенотрон для зарядки конденсаторов, *4* — вольтметр, *5* — вспомогательный электрод для поджига разряда от генератора ПС-39 (*6*), *7* — конденсатор емкостью 100 pF на напряжение свыше 10 kV, *8* — разделительный конденсатор емкостью 0,01÷0,1 μF на напряжение 300 V, *9* — кнопка, нажатие которой вызывает вспышку в *1* при замкнутом ключе *10*

Загрязнение поверхностей электродов и образцов органическими веществами вызывает сильное увеличение интенсивности линии водорода и приводит к ложным заключениям о содержании его в пробе. Зачистка поверхности производилась обезжиренным резцом или напильником в условиях наибольшей чистоты.

Особые затруднения вызывает изготовление эталонов. Стальные образцы постепенно выделяют водород и не пригодны в качестве эталонов. Сплавы ХН-60 выделяют водород значительно медленнее, а сплавы ХН-80 удовлетворительно удерживают водород и могут служить материалом для эталонов [1]. Несомненно, что металлы, дающие устойчивые гидриды, тоже могут служить материалом для эталонов.

Большинство экспериментов произведено нами со сплавами ХН-80. Нагреванием заготовок до различной температуры при различном времени выдержки были получены образцы с различным содержанием водорода. Определение водорода в этих образцах выполнялось методом вакуум-плавления *. Продолжительные исследования образцов и эталонов сплава ХН-80 показали, что при возбуждении спектра низковольтным импульсным разрядом можно получить уверенный градуировочный график с наклоном около 0,3. Определение водорода по методу трех эталонов при содержании 0,2 ÷ 1,5 мл $кг^{-1}$ воспроизводится с вероятной погрешностью около 20 %.

Цитированная литература

1. Клячко Ю. А., Атласов А. Г., Шапиро М. М., Анализ газов и включений в стали.— Металлургиздат, М., 1950.

* С признательностью отмечаем большую помощь по подбору и анализу образцов со стороны Ю. А. Клячко, А. Г. Атласова, Е. М. Чистяковой, С. М. Яновского и С. Я. Резниковой.

О. Б. ФАЛЬКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В СТАЛИ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Разработка спектрального метода определения кислорода в стали сталкивается с целым рядом трудностей. Основные из них:

а) трудность возбуждения линий кислорода, потребовавшая разработки специального источника возбуждения;

б) трудности, связанные с особенностями физико-химических свойств кислорода, находящегося в стали (известно, что кислород находится в стали преимущественно в виде различных окислов, обладающих высокой прочностью и имеющих различную температуру диссоциации).

Сущность разработанного нами метода состоит в следующем. Образец используется в качестве одного из электродов мощного электрического

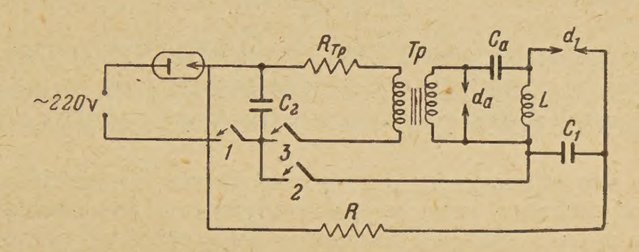


Схема низковольтной импульсной искры

разряда. Разряд возбуждается в атмосфере водорода при давлении 270 мм рт. ст. Постоянный электрод и анализируемый образец укрепляются внутри специального разрядного сосуда, который до заполнения водородом откачивается форвакуумным насосом до давления 10^{-2} мм рт. ст.

В качестве постоянного электрода используется угольный стержень. Углерод, введенный таким образом в разряд, повидимому, восстанавливает различные находящиеся в металле окислы, что в свою очередь обеспечивает получение нормальной концентрационной чувствительности.

Спектр разряда фотографируется на спектрографе ИСП-51. Концентрация кислорода в анализируемых образцах определяется по логарифму относительной интенсивности линии кислорода $\lambda = 4641{,}8$ Å и фона при помощи градуировочного графика, построенного по эталонным образцам. Эталонами служили образцы, проанализированные методом вакуум-плавки.

Для питания источников света могут быть использованы как высоковольтная, так и низковольтная импульсные искры.

Высоковольтная импульсная искра представляет собой обычную искру с двумя разрядными промежутками (схема Райского), во вторичную цепь трансформатора которой включены сопротивление и кенотрон, позволяющие регулировать частоту импульсов.

На рисунке приведена схема низковольтной импульсной искры При включении рубильников *1* и *2* и выключении рубильника *3* конденсаторы $C_1 = 700$ μF и $C_2 = 40$ μF заряжаются через тиратрон (ТГ-162). При выключении рубильников *1* и *2* конденсаторы C_1 и C_2 отсоединяются от сети. Включением рубильника *3* конденсатор C_2 разряжается через первичную обмотку трансформатора *Тр*, создает поджигающий импульс в промежутке d_1, после чего через этот промежуток разряжается конденсатор C_1.

Обе электрические схемы (и высоковольтная и низковольтная) обеспечивают определение кислорода в интервале 0,005 ÷ 0,2 % с воспроизводимостью 25 % для единичного определения.

Производительность установки обеспечивает проведение трехкратного анализа 5—6 образцов в смену.

Методика внедрена на металлургическом заводе им. Сталина в г. Сталино.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Цитированная литература

1. Мандельштам С. Л., Фалькова О. Б., Завод. лабор., *4*, 430 (1950).

А. Н. ВОРСИН

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРУДНОВОЗБУДИМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ ГЕНЕРАТОРА ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Известно, что прямоугольная форма импульса наиболее благоприятна для возбуждения ряда трудновозбудимых элементов.

Нами был сконструирован генератор импульсов по схеме искусственной линии, который позволил получать импульсы, очень близкие к прямоугольным, с хорошим постоянством параметров. Зарядное напряжение ~12 kV. Линия состоит из четырех ячеек емкостью в 0,1 μF каждая. Генератор легко настраивается регулировкой разрядного сопротивления при контроле осциллографом.

Испытуемые раствор или соль наносятся на медный диск ϕ 30 мм, служащий нижним электродом. Верхний электрод медный, стержень ϕ 4 мм. Несложное электромагнитное приспособление поворачивает диск на определенную часть окружности после каждого заряда линии. Оно служит также счетчиком импульсов.

Разработаны количественные методики определения Br, J и S в диапазоне концентраций 0,1÷1,0 % с обычной для спектрального анализа погрешностью.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Е. С. КУДЕЛЯ и А. С. ДЕМЬЯНЧУК

СПЕКТРО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВАХ

Проведенными нами исследованиями установлено, что основные причины, затрудняющие спектро-химическое определение углерода в железных сплавах, это: 1) энергичное окисление углерода в результате обменных реакций с окислами окисной пленки, образующейся на обыскриваемом участке пробы; 2) прямое окисление углерода кислородом воздуха; 3) диффузия газообразных продуктов окисления углерода в окружающую разряд воздушную среду и, наконец, 4) уменьшение концентрационной чувствительности линии CIII 2296,8 Å под воздействием углерода воздуха при длительных экспозициях.

Применение магниевого постоянного электрода в значительной степени уменьшает влияние указанных причин. Магний, обладая высоким срод-

ством к кислороду, препятствует образованию значительных по толщине окисных пленок, снижает скорость окисления углерода и этим уменьшает скорость диффузии его газообразных окислов в окружающую среду. В результате доля поступающего в разряд углерода растет и интенсивность его аналитической линии заметно увеличивается. Это позволяет применять экспозиции порядка 20—30 сек, при которых углерод воздуха на концентрационную чувствительность линии CIII 2296,8 Å практически уже не влияет. Кроме того, применение магниевого электрода значительно снижает интенсивность мешающих линий никеля.

Рекомендуется применение следующих линий сравнения железа: для малоуглеродистых сталей 2304,7 Å, для легированных сталей 2279,9 Å, для чугунов 2327,4 Å. Установлено, что использование абсолютной интенсивности линии CIII 2296,8 Å позволяет определять углерод в различных марках сталей и чугунов по одному общему градуировочному графику.

В качестве источника возбуждения спектра рекомендуется применять высокочастотный разряд, например от генератора ДГ-1. Минимально-определяемыми концентрациями углерода при этом являются 0,01—0,02%. При работе с конденсированной искрой можно уверенно определять углерод, начиная от содержаний порядка 0,03—0,04 %.

Институт электросварки
им. Е. А. Патона
Академии наук УССР

Н. Г. ИСАЕВ

ЛОКАЛЬНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

В 1950 г. мы описали [1] новый принцип качественного и количественного локального спектрального анализа. По этому принципу был построен прибор и при помощи него решен ряд практических задач, представляющих собой применение анализа с локализацией около 0,2 мм. Выяснилась также возможность применить этот же принцип в качественном анализе с локализацией около 20 μ.

Наблюдение локальной искры (в нашем случае рассредоточенной линейно) под микроскопом указывает на возможность простого воспроизведения метода качественного анализа с высокой локализацией (~20 μ). При наблюдении обыскривания шлифа можно видеть, что все факелы, возникающие в разряде, выглядят, как яркие вспышки, локализованные в кружках с диаметром, не превосходящим 20 μ. Резкое изображение плоскости обыскриваемого шлифа на щель спектрографа с 20—25-кратным увеличением представляет собой поэтому метод такого анализа. Области на образце с поперечником в 20 μ соответствуют отрезки спектральной линии около 0,4—0,5 мм, которые уже без труда можно было бы фотометрировать в количественных опытах. Если допускают условия задачи, то щель спектрографа при необходимости может быть значительно расширена.

На рисунке (см. вклейку I, стр. 152) приведены результаты подобного опыта, выполненного с искусственным образцом-пакетом, составленным из фольги меди, алюминия и свинца. Здесь представлена спектрограмма, на которой надежно засвидетельствованы слои алюминиевой и свинцовой фольги, имеющие толщину 10 ÷ 20 μ. В опыте использована область длин волн, соответствующая максимуму фотографической чувствительности бромистого серебра эмульсии, и широкая щель спектрографа

(70 ÷ 80 μ), что необходимо для снижения времени экспозиции до приемлемых величин (15 ÷ 20 мин). Для проекции мы использовали стеклянный микрообъектив — ахромат 10×0,30 *, увеличение на щели спектрографа составляло около 15×.

На основании наших опытов можно утверждать, что метод локального спектрального анализа с линейно рассредоточенным маломощным искровым разрядом представляется весьма простым и заслуживающим повсеместного применения.

Цитированная литература

1. Исаев Н. Г., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, 5, 689 (1950).

А. Г. КОМАРОВСКИЙ

ЛОКАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВАРНЫХ ШВОВ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Для проведения локального анализа нами был разработан и изготовлен специальный генератор, позволяющий простым переключением, без нарушения основной схемы генератора, получать различные режимы электрического разряда: высокочастотную искру, мощный импульсный искровой разряд при низком напряжении, импульсный разряд дуги переменного тока и обычные дуговой и искровой разряды. Принципиальная схема созданного генератора дана на рисунке.

№ образца	Элемент	Концентрация, %	
		в поверхностных слоях трещины	в металле шва
1	Кремний	6,30	2,24
	Марганец	1,81	1,50
	Молибден	5,50	4,65
2	Кремний	2,09	0,80
	Марганец	1,24	1,23
	Молибден	5,30	5,10
3	Ниобий	1,59	0,85

Высокочастотный электрический разряд позволяет проводить локальный анализ тонких поверхностных слоев горячих трещин в сварных швах, возникающих при сварке высоколегированных сталей и жаропрочных сплавов.

В качестве примера в таблице приведены концентрации легирующих элементов Nb, Mo, Si и Mn в поверхностных слоях горячих трещин и металла шва.

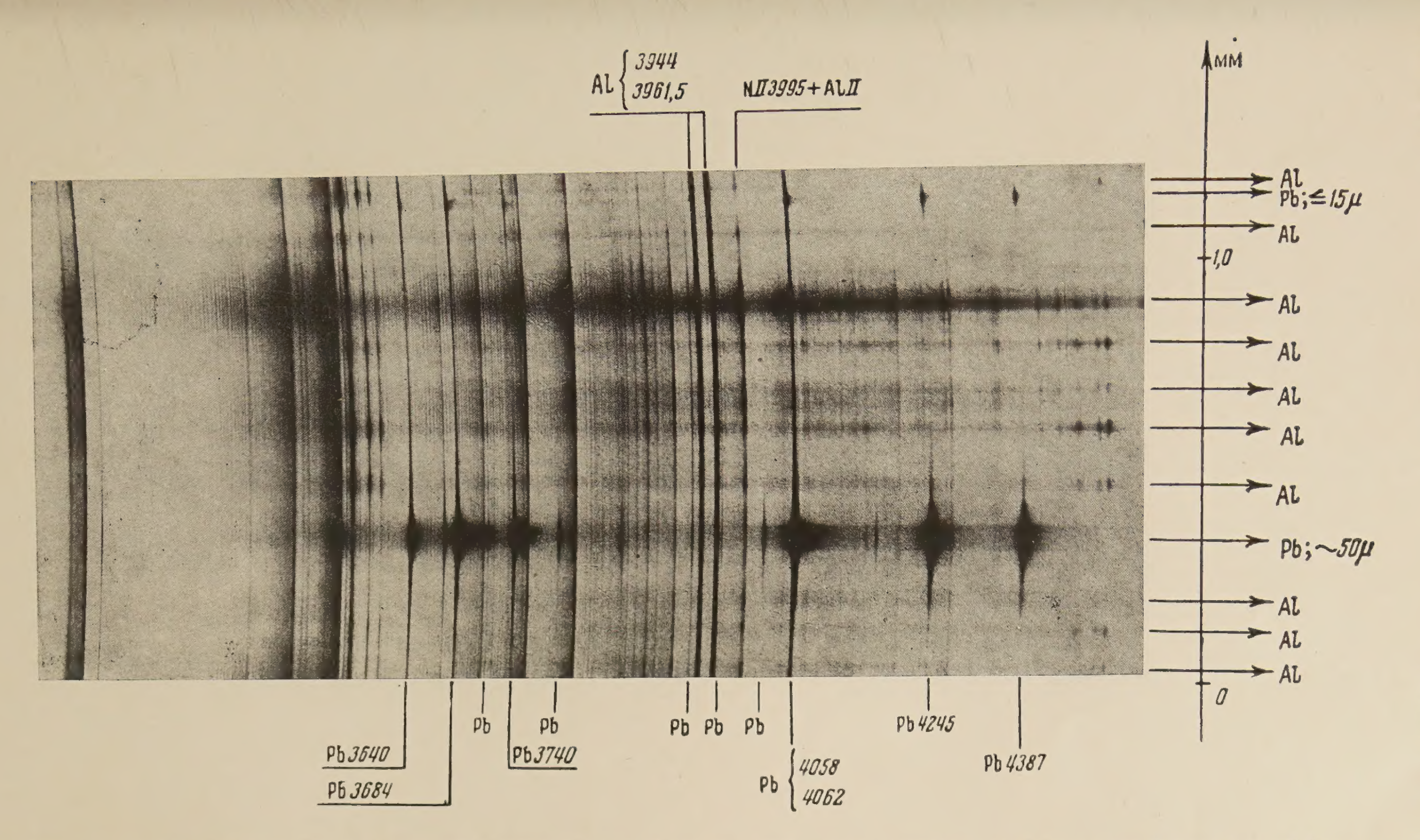
Полученные при помощи высокочастотной искры спектры отличаются четкостью линий и отсутствием фона, характерного для всех остальных источников возбуждения спектра. Мощный импульсный искровой разряд низкого напряжения, при ограничении площади поражения разрядом при помощи изоляционного слоя с отверстием, дает возможность получить спектр в результате одной вспышки.

При таком разряде происходит выделение значительного количества энергии в короткий промежуток времени, что сопровождается вырыванием большого количества металла из исследуемой пробы в виде факела, носящего характер взрыва.

Такой характер возбуждения спектра дает возможность, во-первых, определять состав небольших участков на поверхности сварного шва или исследуемого металла и, во-вторых, не вызывает необходимости предва-

---

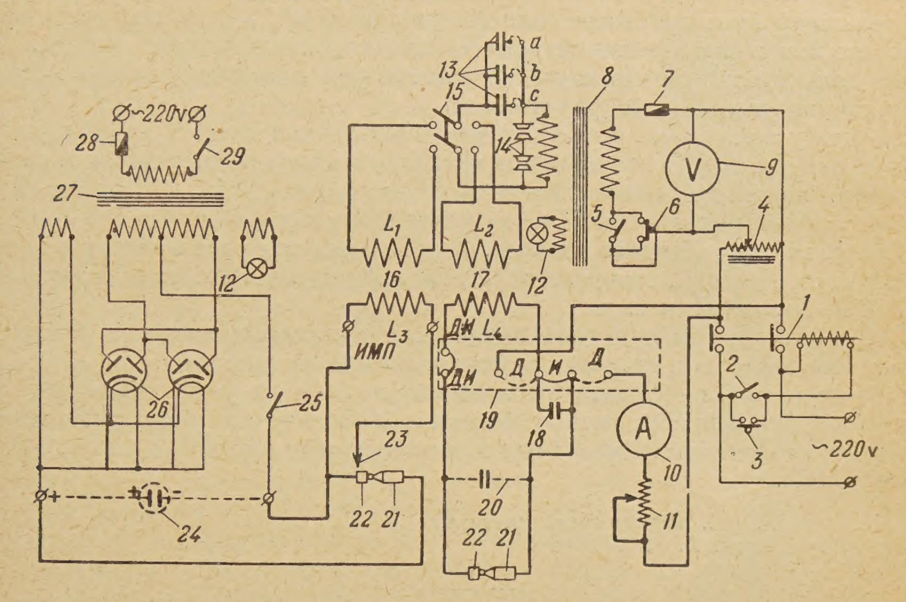
* При необходимости использовать ультрафиолетовую область спектра с λ < 3600 Å рекомендуем использовать объектив ОК-10.



Спектрограмма обыскривания рассредоточенной искрой образца-пакета, составленного из алюминиевой и свинцовой фольги. Условия фотографирования: постоянный электрод — Al-фольга, пластинки — несенсибилизированные 600° Х. и Д., экспозиция —15 мин, проявление —3 мин. Увеличение ~56× (увелич. на щели спектрографа ~15×, увелич. спектрографа ~1,24×, увелич. при копировании ~3×)



рительного обжига электродов, так как при этом окислительные процессы здесь не играют никакой роли. Спектры импульсного разряда по своему характеру и природе сильно отличаются от обычных спектров. В них появляются дополнительные линии, которые не возбуждаются в обычно применяемых источниках света.



Принципиальная схема генератора:

1 — магнитный пускатель на 5 А, 220 V; *2* — ключ пускателя на панели генератора; *3* — кнопка пускателя дистанционного управления; *4* — автотрансформатор на 2 А; *5* — ключ высоковольтного трансформатора; *6* — кнопка импульсная дистанционного управления; *7* — плавкий предохранитель на 2 А; *8* — трансформатор 220/5000 V, 0,2 kVA; *9* — вольтметр на 250 V; *10* — амперметр на 10 А; *11* — реостат 40 Ω, 10 А; *12* — сигнальная лампа; *13* — батарея конденсаторов (один конденсатор емкостью 0,0023 μF, 10 kV и два конденсатора по 0,01 μF, 10 kV); *14* — блок двойных искровых разрядников; *15* — переключатель высокочастотных трансформаторов; *16* — высокочастотный трансформатор в схеме импульсной искры; *17* — высокочастотный трансформатор в схеме искры и дуги; *18* — блокировочный конденсатор 0,25 μF, 500 V; *19* — панель переключения режимов работы генератора; *20* — шунтирующий конденсатор емкостью 100 pF; *21* — постоянный электрод; *22* — анализируемый образец; *23* — искра возбуждения импульса; *24* — батарея электролитических конденсаторов общей емкостью 4000 μF, 450 V; 25 — ключ анодной цепи выпрямителя; *26* — кенотроны 5Ц4С; *27* — универсальный трансформатор выпрямления; *28* — плавкий предохранитель на 1 А; *29* — ключ трансформатора выпрямителя

А. О. ВОЙНАР

ПРИМЕНЕНИЕ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ*

Несмотря на незначительное количественное содержание микроэлементов в организме ($10^{-3} \div 10^{-12}\%$), эти минеральные компоненты организма вовлекаются в ряд важнейших биологических процессов — роста,

* По работам Ю. Г. Антонова, Г. А. Бабенко, Г. А. Белых, А. О. Войнар, В. Н. Галаховой, В. А. Дельвы, Л. С. Диневич, М. М. Ковалева, Н. Б. Насельского.

размножения, кровообразования, тканевого дыхания, оссификации и других, так как они теснейшим образом связаны с рядом органических веществ: витаминами, гормонами, ферментами, входя в их состав либо оказывая специфическое влияние на их активность.

Определение содержания микроэлементов в жидкостях и тканях организмов требует принятия ряда специальных мер для обогащения испытуемых зол и повышения чувствительности спектрального метода. Для этой цели нами применялось обогащение зол преимущественно методом осаждения различными реактивами.

Было установлено, что содержание микроэлементов в различных органах изменяется от возраста, от состояния нервной системы и т. д. Например, введение физиологической концентрации меди в инкубируемые яйца кур вызывает значительное ускорение роста цыплят, введение же солей лития задерживает их рост. В состоянии наркоза в ядрах нервных клеток уменьшается содержание Ti, Cu и Ag и увеличивается содержание Mn, Pb, Ni, Al, Cr и т. д.

Из приведенных примеров видно, какое огромное значение имеет накопление данных о микроэлементах в живых организмах.

Применение спектрального анализа позволило уже разрешить ряд вопросов, касающихся распределения и биологической роли ряда микроэлементов в организме животных и человека в норме и при некоторых заболеваниях.

Сталинский гос. медицинский институт
им. А. М. Горького

М. С. ШИПАЛОВ

ОКСИГЕМОМЕТР* — ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ АППАРАТ ДЛЯ БЕСКРОВНОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕНИЯ КРОВИ КИСЛОРОДОМ

До недавнего времени для оценки насыщения артериальной крови кислородом существовали только методы, основанные на взятии проб крови и последующем их анализе химическим (газометрическим) путем. Любому методу, основанному на взятии через иглу артериальной или тем или иным способом артериализированной венозной или капиллярной крови, присущи серьезные недостатки.

Вместе с тем из рассмотрения спектральных характеристик восстановленного гемоглобина и оксигемоглобина видно, что в красной области спектра, при длине волны 640—650 mμ, разность между поглощением света восстановленным гемоглобином и оксигемоглобином составляет значительную величину, при общем пропускании света оксигемоглобином, достигающем 70 %. При 800 mμ имеет место пересечение кривых пропускания света обеими формами гемоглобина, что дает возможность осуществлять оценку общего количества гемоглобина в этой области спектра.

Основываясь на этих специфических свойствах обеих форм гемоглобина, ряд авторов применял объективный фотоэлектрический метод оценки степени насыщения гемоглобина кислородом в растворах гемоглобина или гемолизированной крови. Однако этот метод основан на взятии проб крови из живого организма. Необходимо было искать пути изучения насыщения крови кислородом, измеряя это насыщение in vivo непрерывно и не прибегая к пункциям для забора проб крови. Этой цели служит метод оксигемометрии, основанный на непрерывном наблюдении из-

---

* Конструкция аппарата разработана Е. М. Крепс, М. С. Шипаловым и Е. А. Болотинским.

менения спектральных свойств гемоглобина, производимом непосредственно на живой ткани человека.

Для этого на ушной раковине испытуемого укрепляется фотоэлектрический датчик (см. рисунок). Датчик состоит из небольшой лампы накаливания, расположенной в специальном корпусе, двух фотоэлементов и двух светофильтров, прикрывающих светочувствительные поверхности фотоэлементов. Установка датчика производится таким образом, что источник света располагается по одну сторону, а корпус со светофильтрами и фотоэлементами по другую сторону ушной раковины испытуемого. Светофильтры выделяют требуемые, достаточно монохроматические участки спектра в той части, где спектральная характеристика гемоглобина обусловливается величиной насыщения его кислородом (красный фильтр), и в той его части, где поглощение света для обеих форм гемоглобина одинаково (зеленый, инфракрасный фильтр). Датчик связан многожильным гибким проводом с измерительным блоком прибора. При включении прибора в датчике загорается лампа накаливания. Пучок света, прошедший через ткани ушной раковины и светофильтры и подвергшийся в них поглощению и рассеиванию, падает на фотоэлементы. Генерируемый фотоэлементами фототок измеряется гальванометром. Измерительная схема прибора такова, что при соблюдении определенного соотношения между электродвижущими силами обоих фотоэлементов показания гальванометра будут определяться только степенью насыщения крови кислородом, независимо от количества крови, находящейся в тканях уха исследуемого человека.



Фотоэлектрический датчик для непрерывного изучения насыщения крови кислородом (без пункций)

Таким образом, после соответствующей настройки аппарата непрерывное определение степени насыщения крови кислородом осуществляется непосредственно на живом организме без взятия проб крови. Шкала прибора градуируется в процентах насыщения крови кислородом.

Имея дело с живой тканью, необходимо учитывать, что ткань содержит артериальную, капиллярную и венозную кровь. Для определения насыщения кислородом артериальной крови нужно всю кровь в просвечиваемой ткани превратить в близкую артериальной. Это достигается расширением капилляров, что приводит к ускорению тока крови. Расширение капилляров достигается применением тепла. Источником тепла является излучение лампы накаливания, служащей для просвечивания уха.

Наша промышленность выпускает аппаратуру для оксигемометрических исследований — катодный оксигемометр О-26 и оксигемограф О-36. Они состоят из датчика и блока питания и регистрации. Питание приборов осуществляется от сети переменного тока. Специальные приборы для работы в экспедиционных условиях или для работы в особой обстановке (на судах, самолетах и т. п.) получают питание или от аккумуляторной батареи или от любого другого источника тока, на который рассчитан данный прибор. Оксигемометры уже нашли себе широкое применение в экспериментальной физиологии и медицинской практике.

Институт биохимии
им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

О. Ч. ВЕЛИЧКО

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ НА КОМБИНАТЕ «СЕВЕРОНИКЕЛЬ»

На нашем комбинате разработаны экспрессные методы контроля промежуточных продуктов на стилоскопе и стилометре, а также и более точные методы контроля с применением спектрографа КС-55.

Анализы на стилоскопе

Определение содержания Fe в пределах 1÷5 % в медно-никелевом файнштейне

Проба из конвертора отбирается ложкой, охлаждается водой и разбивается на несколько кусков, из которых один поступает на анализ. Источник возбуждения спектра — дуга переменного тока при силе тока 5 А. Постоянным электродом служит никелевый стержень ϕ 10 мм, длиной 150 мм, в котором содержание железа не превышает 0,002—0,003 %. Продолжительность анализа с отбором пробы составляет 5—6 мин.

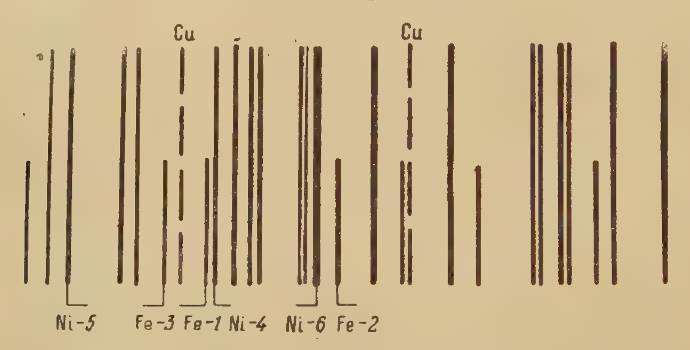


Рис. 1. Схема области спектра для определения Fe в медно-никелевом файнштейне

Длины волн аналитических пар линий и концентрационные признаки приведены в табл. 1. Схема области спектра дана на рис. 1.

Таблица 1

Аналитические линии и концентрационные признаки

Условн. обознач.	Элемент	λ, Å	Содержание Fe, %	Оценка
1	Fe	4383,5	0,5	1<4 2<4
2	Fe	4404,7	1,0	1>4 2≤4
3	Fe	4375,9	1,5	1=5 2=4
4	Ni	4384,5	2,2	1≥5 2=5
5	Ni	4359,5	5,0	1=6 2≤6 3=4
6	Ni	4401,5		

Определение содержания Co в пределах 1÷10 % в кобальтовом сплаве

Проба через горловину конвертора отбирается ломком, охлаждается водой и отбивается от ломка. На куске сплава, свободном от шлаковых включений, зачищается на наждачном круге площадка 20 × 20 мм.

Источник возбуждения — дуга постоянного тока при силе тока 5 А и напряжении 220 V. Проба сплава служит катодом; постоянный электрод — железный стержень ϕ 6 мм, длиной 150 мм. Продолжительность определения кобальта с отбором пробы составляет 4—5 мин. Область спектра,

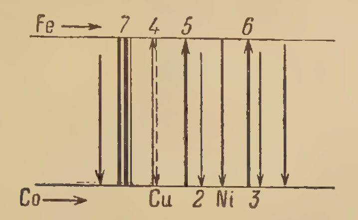


Рис. 2. Схема области спектра для определения Co в кобальтовом сплаве

длины волн аналитических линий и концентрационные признаки приведены в табл. 2. Схема области спектра дана на рис. 2.

Таблица 2

Аналитические линии и концентрационные признаки

Условн. обознач.	Элемент	λ, Å	Содержание Co, %	Оценка
1	Co	4663,4	1,0	1—нет
2	Co	4683,4	2,0	1=7
3	Co	4693,2	3,0	1<4
4	Fe	4673,2	4,0	1=4; 2=7
5	Fe	4678,8	5,3	1>4; 2=4
6	Fe	4691,4	6,0	1=6; 2>4
7	Fe	4669,2	7,0	1<5; 1>6; 3=4
			8,0	1=5; 2=6
			9—10,0	1>5

Анализ на стилометре

Определение содержания Ni в пределах 0,4÷3,0 % в исходном продукте флотации

Источник возбуждения — дуга постоянного тока при силе тока 6 А. Проба в виде порошка смешивается с порошком окиси железа в отношении 1 : 1 и брикетируется. Полученный брикет ϕ 7 мм и высотой 4 мм устанавливается на угольную подставку, которая включается катодом. Анодом является железный стержень ϕ 6 мм, длиной 150 мм.

Аналитическая пара линий: Ni 5115 — Fe 5090 Å. Относительная погрешность определения 5 ÷ 10%. Продолжительность анализа 15 мин.

Определение содержания S в пределах 0,4÷13,0 % в закиси никеля

Порошок закиси никеля смешивается с порошком металлической меди в отношении 1 : 1 и брикетируется. Брикет имеет форму цилиндра ϕ 5 мм, высотой 7—8 мм и служит одним из электродов; второй электрод — уголь ϕ 6 мм, длиной 40—45 мм, заточенный на усеченный конус, с площадкой 3 мм^2. Спектр возбуждается генератором искры ИГ-2, работающим по сложной схеме: $L = 0$, $C = 0{,}005$ μF, вспомогательный промежуток 3 мм, аналитический — 3 мм. Ток в первичной цепи трансформатора 3 А, напряжение — 220 V. Время обыскривания — 2 мин.

Аналитическая пара линий: S 5606,13 — N 5535,39 Å.

При содержании серы больше 4 % применяется разбавление пробы порошком меди в отношении 1 : 2.

Анализ на спектрографе КС-55

Определение содержания Cr в пределах 0,0005÷0,2 % в карбонате никеля

Проба в виде брикета весом 0,2 г вводится в дугу постоянного тока, горящую при токе 4—5,5 А. Брикет приготовляется из смеси карбоната с порошком меди в отношении 1 : 1. Брикет помещается на угольную подставку; верхний электрод — угольный. Предварительно на аноде производится обжиг до сплавления брикета и выгорания натрия, затем переключается полярность и производится экспозиция в течение 25 сек.

Аналитическая пара линий: Cr 3578,7 — Ni 3561,75 Å.

Определение малых количеств (0,1—0,2 мг $л^{-1}$) Zn в католите никеля

Католит никелевого производства представляет собой сернокислый раствор никеля, содержащий свободную серную кислоту, сульфат натрия, борную кислоту и небольшое количество органических веществ. Непосредственный спектральный анализ такого раствора весьма затруднителен. Поэтому мы пошли по пути предварительного извлечения цинка из католита химическим методом. Извлечение осуществляется изоамиловым спиртом в виде роданистого комплекса и занимает 15 мин для двух проб. Раствор, содержащий извлеченный из католита цинк, вводится в определенное количество азотнокислого раствора чистейшего никеля; полученный раствор выпаривается досуха и остаток затем прокаливается до образования окиси никеля.

Определение цинка в полученной окиси никеля производится по ГОСТ 6012-51. В качестве эталонов используются переведенные в окись образцы катодного никеля, многократно проанализированного на цинк как по ГОСТ 6012-51, так и химическим путем.

Мы считаем необходимым дополнить существующий ГОСТ 6012-51 указанием на возможность производства определения на спектрографе КС-55 и распространить ГОСТ на кобальт, чтобы охватить спектральным методом всю гамму элементов, на которые производится анализ катодного никеля.

Н. П. РУБИНА

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НА МОСКОВСКОМ ЗАВОДЕ ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЯ ЗА ПЕРИОД 1952—1954 гг.

Контроль производства

Спектральная лаборатория завода производит анализ алюминиевых сплавов и сплавов на медной основе.

Этапы контроля: а) сырье, б) экспресс-анализ проб металла, расплавленного в ванне, в) готовая продукция.

Аппаратура: спектрограф ИСП-22, генератор ИГ-2, генератор Фейсснера, реконструированный в простую искру, дуга переменного тока ПС-39.

Определяемые элементы: а) в алюминиевых сплавах — Fe, Zn, Si, Mg, Mn, Ni, б) в сплавах на медной основе (оловянистых бронзах) — Fe, Sb, Al, Si, Ni, Zn.

Анализ производится по методу твердого градуировочного графика.

Пределы концентрации (в %) анализируемых элементов: а) в алюминиевых сплавах: Fe — 0,4 ÷ 2,5; Zn — 0,2 ÷ 7,0; Si — 0,4 ÷ 8,0; Mg —

0,10 ÷ 1,5; Mn — 0,10 ÷ 1,5, Ni — 0,04 ÷ 0,50; б) в оловянистых бронзах: Fe — до 0,5; Sb — до 0,6; Si — до 0,05; Ni — 0,5÷1,5; Al — до 0,05, Zn — 2 ÷ 10.

Продолжительность выполняемых экспресс-анализов: по алюминию одной пробы на 6 элементов — 25 мин (при двух режимах), по бронзе — одной пробы на 7 элементов — 22—25 мин (при двух режимах).

Разработка новых методик

За последнее время у нас разработана методика экспресс-анализа олова в бронзах ОЦС при содержании Sn 2 ÷ 7%.

Фотографирование спектров производится на спектрографе ИСП-22. Источник возбуждения — генератор ИГ-2, включенный по схеме Райского: индуктивность 0,05 mH, емкость 0,02 μF, сила тока 3—3,5 А, постоянный электрод — угольный, заточенный на конус с площадкой 2 мм, анализируемый образец — чушка 70 × 20 × 20 мм, аналитический промежуток — 2 мм, разрядный промежуток — 3 мм. Аналитическая пара линий Cu 2824 — Sn 2839 Å. Точность анализа олова при содержании его в сплаве 2 ÷ 6 % при обеспечении однородного (по олову) состава образцов составляет ±0,2 $\%_{абс}$.

А. Н. БРОНШТЕЙН

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВ

Известно, что при прочих равных условиях минимальная обнаруживаемая концентрация элемента существенно зависит от состава пробы.

Мы попытались использовать это явление для повышения чувствительности определения путем создания у пробы искусственной основы. Оказалось, что введение в пробу ряда веществ приводит, несмотря на уменьшение фактического содержания анализируемой примеси, к повышению чувствительности ее определения на один-два порядка; максимум чувствительности достигается при определенной степени разбавления (иногда в 4—5 раз).

Используя этот прием для анализа некоторых образцов руд, мы обнаружили повышение чувствительности определения Ga, In, Ge, Fe, Co и Mn при использовании в качестве разбавителя сернистого цинка.

Описанный прием был применен нами для создания методики анализа порошков на галлий, которую мы приводим в качестве примера. Методика позволила анализировать Ga при содержании последнего в пробе 0,001 %, в то время как обычными способами не удавалось обнаружить даже содержания 0,01 % (см. рисунок).

Зависимость чувствительности определения галлия от основы пробы

Максимальная чувствительность достигалась при разбавлении проб сернистым цинком в отношении 1 : 2, однако при этом наблюдалось несовпадение градуировочных графиков для проб различного состава. При разбавлении 1 : 5 графики совпадали.

Пробы вводились в разряд на латунном диске со скоростью 5 см мин$^{-1}$. Источником возбуждения служила дуга переменного тока; сила тока 5 А. Фотографирование производилось на спектрографе КС-55. Анализ производился методом трех эталонов, фотометрировалась линия Ga 4172,06 Å. В качестве внутреннего стандарта был использован калий, служивший одновременно стабилизатором температуры пламени дуги. Линия сравнения калия — 4044,14 Å.

Л. П. АНДРЕЕВА

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА НА КУЗНЕЦКОМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ КОМБИНАТЕ

На Кузнецком металлургическом комбинате развитие спектрального анализа шло в основном по пути замены им наиболее трудоемких либо малонадежных химических анализов.

Анализ на алюминий

Маркировочный анализ алюминия в стали 38ХМЮА, катализаторной и кремнеалюминиевой (0,4 ÷ 2,0 %) и анализ остаточного алюминия во всех сталях (сотые и тысячные доли процента) проводится на спектрографе ИСП-22 с генератором дуги переменного тока по методу трех эталонов.

Аналитические пары линий для анализа при содержании алюминия 0,4 ÷ 2 %: Al 3082,16 — Fe 3087,74 Å при абсолютной ошибке определения ±0,02 %, для остаточного алюминия: Al 3082,2 — Fe 3080,0 Å при абсолютной ошибке определения ±0,002—0,003 %.

Анализ остаточного алюминия проводится при силе тока 8 А. Очень важной при определении малых содержаний алюминия является зачистка пробы — плохая зачистка приводит к заметному увеличению ошибок.

Введение спектрального анализа алюминия значительно упростило анализ, сократило время анализа с нескольких дней до 1—2 час и увеличило точность анализа по сравнению с химическим.

Анализ на цирконий, титан, магний

Анализы циркония в стали (0,1 ÷ 0,6 %) и магния в чугуне (сотые доли процента) проводятся на спектрографе ИСП-22 с дугой переменного тока по методу трех эталонов. Аналитическая пара линий для анализа на цирконий: Zr 2571,4 — Fe 2572,0 Å при абсолютной ошибке определения ±0,03 %.

Для определения малых количеств магния в чугуне использована аналитическая пара линий Mg 2802,7 — Fe 2804,5 Å.

В качестве эталонов для проведения перечисленных анализов, кроме магния, были использованы образцы, тщательно проанализированные химически в ЦЗЛ комбината. Эталоны для анализа магния подготавливались и химическим и спектральным методами: спектральный анализ проводился путем использования искусственных стандартных растворов чугуна, не содержащего магний, с введенной добавкой определенной порции титрованного раствора магния. Твердые пробы, проанализированные химическим и спектральным методами, служили затем в качестве эталонов.

Точность спектрального метода анализа магния не уступает точности химического метода.

Анализ электролита на цинк

Перед спектральной лабораторией была поставлена задача разработать методику определения цинка в электролитах. Электролит представляет собой 30 %-ный раствор сернокислого никеля. Наличие цинка в концентрации 0,01—0,02 г л$^{-1}$ оказывает отрицательное действие на никелирование. Химический анализ длителен, сложен и не дает нужной точности. Проводить спектральный анализ пробы раствора не представлялось возможным, так как при указанных содержаниях линии цинка не появлялись в спектре. Поэтому для спектрального анализа пришлось использовать сухой остаток выпаренного электролита, который сжигался в кратере угольного электрода.

Определение цинка проводилось с использованием дуги переменного тока по методу трех эталонов. Эталонные пробы приготавливались путем добавления в 30 %-ный раствор сернокислого никеля титрованного раствора цинка.

Аналитическая линия Zn 3345,02 Å. В качестве внутреннего стандарта использовался фон с коротковолновой стороны линии. Точность ±0,004 г л$^{-1}$.

Анализ стали по ходу плавки

В настоящее время на КМК проводится работа по отработке и внедрению в производство экспрессного спектрального анализа стали по ходу плавки. В 1954 г. были внедрены в производство экспрессные анализы мартеновской стали на хром и молибден. Анализ хрома в стали при концентрации до 0,25 % проводится на стилоскопе по методике В. Ф. Смирнова. Точность метода ±0,02—0,03 %$_{абс}$. Содержание хрома 0,25 ÷ ÷ 0,85 % в стали определяется спектрографически по методу фотометрического интерполирования с генератором ИГ-2, включенным по сложной схеме (спектрограф ИСП-22). Аналитическая пара линий: Cr 2677,15— Fe 2689,212 Å. Время анализа 12—15 мин, точность ±4—6%$_{отн}$.

При анализе молибдена в мартеновских сталях при содержании 0,01 ÷ 0,35 % используется генератор ПС-39. Аналитическая пара линий: Mo 3170,34 — Fe 3175,443 Å. Время анализа 10—12 мин, точность ±5—7 %.

Введение экспрессных методов спектрального анализа во всех случаях сокращает время анализа при сохранении точности или увеличении ее по сравнению с химическим методом анализа.

Однако для более эффективного применения спектрального анализа сразу на несколько компонентов в экспресс-лаборатории необходимо унифицировать методы.

К. А. СУХЕНКО, Н. О. МЛАДЕНЦЕВА, Н. П. ГОРОЖАНКИНА,
З. С. ПЛАТОНОВА, А. В. АКСЕНОВА и С. М. ИЛЬИНА

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАЛОНОВ РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

За последние годы развитие и внедрение методов спектрального анализа в промышленности идет бурными темпами. В связи с увеличением количества спектральных лабораторий значительно вырос и спрос на эталоны различных сплавов.

В настоящее время эталоны для спектрального анализа изготовляются лабораторией стандартных образцов Уральского института металлов,

Институтом п/я 126 МАП, Министерством судостроительной промышленности и рядом организаций Министерства цветной металлургии — Государственным институтом обработки цветных металлов, Всесоюзным алюминиево-магниевым институтом, Гинцветметом, Институтом «Гипроникель» и др.

Лаборатория стандартных образцов УИМ имеет в наличии сейчас и подготавливает к выпуску в 1954—1955 гг. 11 наборов эталонов сталей, 2 набора ферросплава, образцы для стилоскопического анализа и набор постоянных электродов; эталоны эти хорошего качества и доступны потребителям. Лаборатории Министерства цветной металлургии выпускают эталоны в ограниченном количестве, главным образом для удовлетворения потребностей предприятий Министерства; ими выпущены и используются в работе эталоны первичного алюминия и магния, эталоны алюминиевых сплавов (вторичный силумин), набор эталонов для исследования различных сортов никеля, свинца, цинка и меди на чистоту, эталоны латуней. Эталоны хорошего качества, но недоступны для широкого применения в промышленности.



Рис. 1. Бухта алюминиевой проволоки, отлитой методом непрерывного литья, для изготовления эталонов

Необходимо всем организациям, выпускающим эталоны, значительно увеличить их количество, чтобы удовлетворить спрос не только заводов-поставщиков, но и потребителей.

Лаборатории стандартных образцов УИМ необходимо расширить ассортимент выпускаемых эталонов и включить в план своей работы изготовление эталонов бронз различных марок и других сплавов.

Начиная с 1942 г., Институтом п/я 126 МАП выпущено более 30 наборов эталонов различного состава на основе кобальта, никеля, алюминия, магния, железа и меди.

При изготовлении эталонов наиболее сложной задачей является отливка из одной плавки большого количества ($>$400 прутков ϕ 7 ÷ 16 мм) эталонов, которые были бы достаточно однородны по химическому составу. При отливке должна быть также соблюдена однородность химического состава прутков и слитка, из которого берется стружка для химического анализа; кроме того, условия отливки эталонов должны по возможности мало отличаться от условий отливки образцов на заводах. Если же эти условия отличны, необходимы специальные исследования, подтверждающие, что это отличие не может иметь влияния на результаты анализа.

Это можно иллюстрировать на примере эталонов сплава типа дюралюмин и никелевых сплавов, которые были нами изготовлены в виде литых прутков ϕ 6—7 мм (сплав дюралюмин) и ϕ 8 и 16 мм (никелевые и кобальтовые сплавы). В заводские же лаборатории, кроме литых образцов, поступают на анализ образцы, прошедшие различную термообработку (листы, проволока, лопатки и т. д.).

На основании работ ряда авторов (М. С. Алпатов, И. А. Грикит и др.) была установлена возможность анализа термически обработанных образцов и деталей сплавов дюралюмин АЛ4, АЛ5 и никелевых сплавов по литым эталонам.

При изготовлении эталонов мы использовали различные методы итья и технологии обработки.

Алюминиевые, магниевые, никелевые, кобальтовые, медные сплавы, также стали и чугуны нами отливались непосредственно в кокили разичных конструкций. Кроме того, алюминиевые сплавы типа дюралюмин кремнистые сплавы с успехом отливались также методом непрерывного литья в виде тянутой проволоки, а также путем отливки слитков с их последующим прессованием и прокаткой (сплав МА8).

Метод непрерывного литья позволяет получать металл хорошего качества без пор и раковин и в больпом количестве. На рис. 1 приведен снимок бухты проволоки, полученной этим методом. Недостаток этого метода заключается в возможности некоторого изменения химического состава проволоки при длительной протяжке. Тем не менее получаемые этим методом эталоны при соблюдении определенных условий литья вполне однородны. Для исследования однородности отлитых данным методом эталонов отбирались образцы из разных мест каждой бухты проволоки в количестве 100 штук.

Результаты испытаний этих образцов сравнивались с результатами испытаний одного образца, проверенного 50 раз.

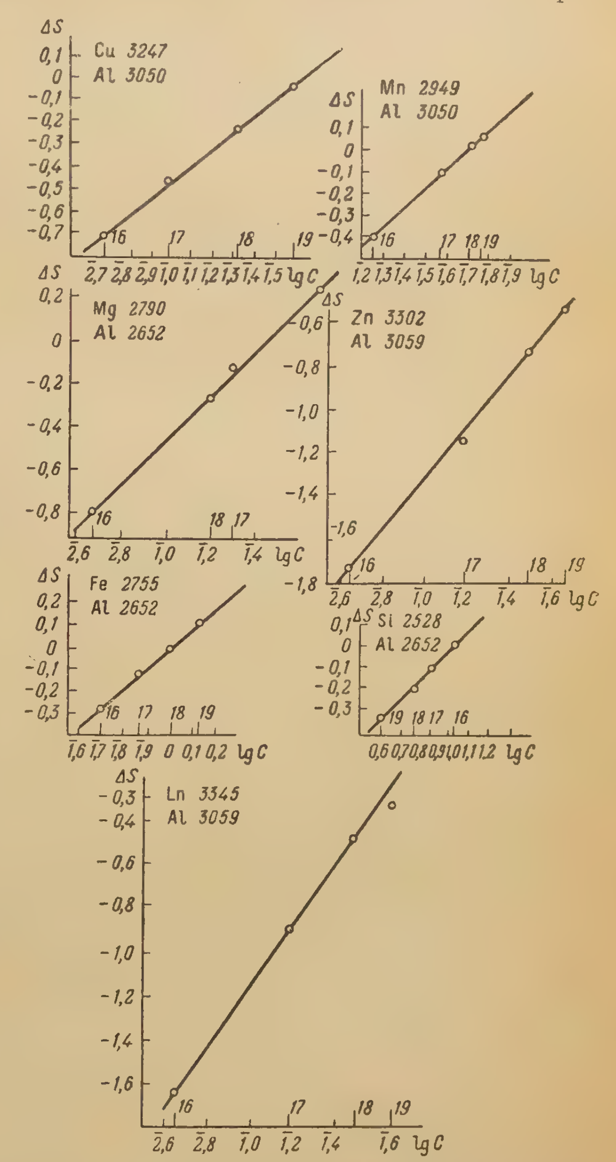


Рис. 2. Градуировочные графики для анализа сплава АЛ9 на медь, марганец, магний, цинк, железо и кремний

В табл. 1 приведены результаты исследований однородности эталона № 19 сплава АЛ9, отлитого методом непрерывного литья, выраженные в виде средних арифметических ошибок. На рис. 2 приведены градуировочные графики эталонов этого сплава. Эталоны широко используются в промышленности.

Отливка эталонов никелевых сплавов с содержанием вредных примесей олова, свинца, сурьмы, мышьяка и висмута выполнена нами совместно заводом «Электросталь», с получением эталонов в виде плит (сутунок). Другие методы отливки из-за хрупкости сплава использовать не представилось возможным. Данный метод литья позволил получить достаточно однородный металл без пор и раковин.

Таблица 1

Результаты исследования однородности партии из 100 образцов и 50-кратного анализа одного образца эталона № 19 сплава АЛ9

Исследуемый материал	Аналитические пары (λ, Å)					
	на Cu	на Mn	на Si	на Mg	на Fe	на Zn
	Cu 3247—Al 3050	Mn 2949—Al 3050	Si 2528—Al 2652	Mg 2790—Al 2652	Fe 2755—Al 2652	Zn 3345—Al 3050
Партия	3,65	6,7	3,2	1,8	6,65	5,0
Один образец	2,90	3,6	3,3	2,7	4,8	6,1
Разность	0,75	3,1	0,1	—0,9	1,85	—1,1
Допустимая ошибка	0,90	1,2	1,1	0,9	1,65	2,03

Таблица 2

Результаты исследования однородности партии из 100 образцов и 50-кратного анализа одного образца эталона № 21 никелевого сплава с содержанием Cr, Al, Ti, Fe, Mn

Исследуемый материал	Аналитические пары (λ, Å)					
	на Cr	на Al	на Ti	на Cr	на Fe	на Mn
	Cr 3147—Ni 3080	Al 3082—Ni 3080	Ti 3073—Ni 3080	Cr 2853—Ni 2863	Fe 2598—Ni 2584	Mn 2593—Ni 2584
Партия образцов	4,0	9,9	11,3	3,2	3,6	6,6
Один образец	3,6	6,6	9,2	2,4	3,1	4,0
Разность	0,4	3,3	2,1	0,8	0,5	2,6
Допустимая ошибка	1,2	2,2	3,07	0,8	1,03	1,33

В табл. 2 приведены, в виде средних арифметических ошибок, результаты исследования однородности эталонов никелевого сплава, содержащего вредные примеси, отлитые этим методом.

Значительные затруднения при исследовании данных эталонов заключались в установлении точного химического состава примесей олова, висмута, мышьяка, сурьмы и свинца, содержащихся в сплаве в концентрациях 0,0005 ÷ 0,01%.

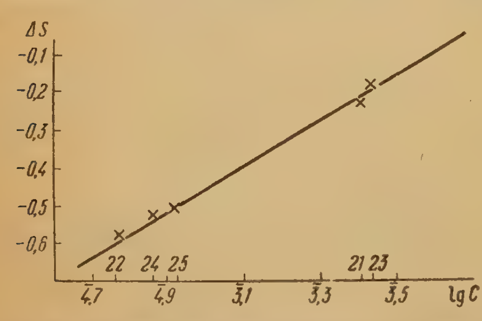


Рис. 3. Градуировочный график для анализа никелевого сплава на свинец по аналитической паре линий Pb 2833—Cr 2840

В выполнении этой работы принимало участие 10 организаций, причем очень широко был использован спектральный метод эталонирования путем растворов и порошков, а также различные методы химического и физико-химического анализа.

На рис. 3 приведен градуировочный график для определения свинца в твердых эталонах; химсостав эталонов был установлен спектральным и химическим методами по данным различных организаций.

В. В. ПОЛЯКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКТРА ЭТАЛОНОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПУТЕМ ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

В настоящей работе исследованы особенности спектра эталонов, изготовленных путем прессования порошков технической меди, никеля, свинца, олова, висмута, цинка, кадмия и алюминия, содержавших тысячные — сотые доли процента примесей. Исследованы также основные причины этих особенностей.

Были получены и сопоставлены спектры литых и брикетированных электродов ф 10 мм и длиной 20 ÷ 30 мм, спрессованных под давлением порядка 10 т см$^{-2}$, для каждого из перечисленных металлов.

Сопоставление относительных интенсивностей линий примесей в спекртах литых и брикетированных образцов

Основа	Логарифмы относительных интенсивностей линий примесей									
	As		Cd		Zn		Bi		Sb	
Обработка	литой	брикет	литой	брикет	литой	брикет	литой	брикет	литой	брикет
Кадмий	—	—	—	—	−0,78	−0,50	−0,90	−0,91	−1,45	−1,52
Цинк	−0,95	−1,18	+0,02	+0,05	—	—	—	—	−1,23	−1,01
Висмут	—	—	−0,43	−0,63	−0,09	+0,11	—	—	−0,88	−0,91
Свинец	−0,52	−0,53	−0,37	−0,34	−0,82	−0,80	+0,60	+0,63	−0,17	−0,17
Алюминий	—	—	—	—	−0,46	−0,37	—	—	—	—
Олово	—	—	−0,16	−0,16	−1,76	−1,73	−0,43	−0,38	−0,48	−0,45
Медь	−1,20	−0,81	—	—	—	—	−0,70	−0,63	+0,11	−0,50
Никель	—	—	−0,89	−0,62	—	—	—	—	—	—

Основа	Логарифмы относительных интенсивностей линий примесей											
	Pb		Mn		Ag		Sn		Cu		Ni	
Обработка	литой	брикет	литой	брикет	литой	брикет	литой	брикет	литой	брикет	литой	брикет
Кадмий	−0,80	−0,80	—	—	−0,34	−0,42	−0,39	−0,33	−0,60	−0,66	−1,15	−1,28
Цинк	−0,82	−0,90	—	—	−1,55	−1,52	−0,56	−0,73	+0,20	0	—	—
Висмут	−0,10	−0,12	—	—	−0,12	−0,25	—	—	−0,72	−0,72	−0,70	−0,76
Свинец	—	—	—	—	+0,55	+0,54	−0,42	−0,39	−0,67	−0,65	—	—
Алюминий	—	—	+0,32	+0,37	—	—	—	—	+0,35	+0,14	−0,14	−0,90
Олово	−0,38	−0,37	—	—	−0,93	−0,93	—	—	−0,48	−0,49	−0,96	−1,01
Медь	−0,65	−0,17	+0,11	+0,17	−0,23	−0,14	0	+0,13	—	—	−0,35	−0,38
Никель	−0,52	−0,15	+0,08	+0,30	—	—	—	—	+0,34	+0,88	—	—

В таблице сопоставлены относительные интенсивности линий примесей в спектрах литых и брикетированных образцов различных металлов. Подвергавшиеся исследованию металлы указаны в первой графе таблицы. В остальных графах приведены логарифмы относительных интенсивностей линий элементов, являющихся примесями в основных металлах, в спектрах того или иного образца.

Возбуждение спектров производилось в дуге переменного тока при силе тока 7 А, длительности вспышки 0,004 сек и стабилизированной фазе

поджига. Для различных металлов пауза между вспышками варьировалась от 0,004 до 0,6 сек. Таблица показывает существенные перераспределения интенсивностей линий примесей и основы в спектре брикетов ряда металлов. Только для свинца и олова спектры литых и брикетированных электродов практически не различимы. Дальнейшими опытами установлено изменение интенсивностей линий примесей и фона в спектре брикетов. Показано также, что спектры основы литых и брикетированных электродов могут заметно различаться по абсолютной интенсивности. Наконец, в спектрах меди и никеля наблюдалось изменение относительной интенсивности компонентов фикс-пары при переходе от электродов одного типа к другому.

Графики, построенные по эталонам-брикетам и литым эталонам, имеют одинаковый наклон, но в ряде случаев сильно сдвинуты относительно друг друга. Особенности спектра брикетов сохраняются и в том случае, если пользоваться брикетами массой около 1 г и сжигать их в кратере угля дуги переменного тока.

При исследовании влияния условий окисления на характер спектра электродов обоих типов содержание кислорода в атмосфере менялось в пределах 0,5 ÷ 25 %. Изменение условий окисления не меняло характера спектра как литых, так и брикетированных электродов, однако особенности спектров брикетов при этом сохранялись.

Установлено далее, что спектры литых электродов и брикетов сближаются при увеличении плотности брикетов. Совместив прессование с одновременным разогревом порошка металла до 800° С, удалось получить медные брикеты, спектр которых не отличим от литых медных электродов.

Как показали наши опыты, единичные импульсы дуги сильнее разрушают поверхность брикетов вследствие их плохой теплопроводности и выплавляют на ней бо́льшие, нежели на торцах литых электродов, массы металла. Это приводит к различию в условиях парообразования и, следовательно, к изменению состава паров, в которых горит разряд. Полученные нами спектры единичных импульсов дуги между электродами-брикетами имеют те же особенности, что и спектры брикетов, полученные при длительных экспозициях.

Таким образом, особенности спектра брикетов проявляются уже при первых вспышках дуги, поскольку энергия вспышки локализуется на торцах брикета в относительно меньшем объеме, а следовательно, условия парообразования меняются.

Ю. М. БУРАВЛЕВ

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ГРАФИКОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СТАЛЕЙ

Задачей настоящего исследования было изучение параллельности градуировочных графиков при спектральном анализе легированных и высоколегированных сталей типа Х12М, 15Х5МА, Н5А, Р9, Р18, 38ХМЮА и Я1Т с применением искрового и дугового источников возбуждения для решения вопроса о выпуске «контрольных» эталонов для спектрального анализа этих марок сталей.

Мы установили, что величина угла наклона градуировочных графиков при определении большинства элементов в указанных сталях не является постоянной величиной. На наклон градуировочных графиков оказывают

значительное влияние состав сплава, его структура, время предварительного обыскривания и другие факторы.

Полученные результаты показывают, что утверждение ряда авторов (И. С. Фишмана, К. А. Сухенко и др.) о параллельности графиков для одного и того же элемента в различных сплавах, лежащее в основе метода «контрольного» эталона, не является общим; необходимо внимательно учитывать реальные условия проведения анализа и различия в протекании физико-химических процессов на электродах для сплавов различных композиций. Авторы метода «контрольного» эталона придают этому явлению значительно бо́льшую общность, чем это имеет место на практике.

Результаты исследований эталонов сталей 38ХМЮА, Р9 и Р18, проведенных по абсолютным почернениям, показывают, что почернения линий основы сплава различны для разных эталонов в зависимости от содержания в нем легирующих элементов (при практически одинаковом содержании железа) и, кроме того, резко зависят от структуры эталонов.

По нашему мнению, уравнение градуировочного графика для момента времени t в процессе обыскривания для узкого интервала концентраций примеси в сплавах с одинаковой структурой может быть представлено в виде выражения:

$$\Delta S_t = \gamma b \beta_t \lg C + a_t,$$

где β_t — коэффициент, характеризующий связь между концентрацией элемента в исходной пробе и концентрацией его в излучающем облаке.

Лаборатория стандартных образцов
при
Уральском институте металлов

А. Г. КОМАРОВСКИЙ

ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Нами разработана экспрессная методика количественного спектрального анализа высоколегированных сталей и жаропрочных сплавов на Si, Mn, Cr, Ni, Mo, Ti, W, V, Co, Al, B и Nb. Методика предусматривает проведение анализа как в искровом режиме, так и в дуговом.

Построение градуировочных графиков велось по методу фотометрического интерполирования. При этом методе, так же как и при методе фотографического фотометрирования *, мы установили закономерность параллельного сдвига градуировочных графиков для любых систем различных марок сталей и сплавов относительно градуировочных графиков бинарных систем.

Градуировочные графики строились нами как в координатах $\lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{срав}}}$ и $\lg C$, так и в координатах $\lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{срав}}}$ и $\lg \frac{C_{\text{опр}}}{C_{\text{срав}}}$, причем в первом случае концентрация C выражена в $\%_{\text{вес}}$, а во втором — в $\%_{\text{ат}}$.

На рисунке в качестве примера приведены градуировочные графики для определения кремния в простых и высоколегированных сталях, построенные в этих координатах. И в тех и в других координатах при переходе

---

* Комаровский А. Г., Научно-техническая информация, № 13, М., Машгиз, 1952; Всесоюзн. общ-во по распространению политических и научных знаний, ЛДНТП. Информационно-технич. листок, № 71, Л., 1952.

Распределение сталей и сплавов на классы, применительно к градуировочным графикам

Определяемый элемент	№ класса	Пределы концентраций (%) легирующих элементов, входящих в состав сталей и сплавов соответствующих классов
Кремний . . .	1	Si 0,3÷1,0; Cr 15,0÷22,0; Ni 7,0÷24,0; Mo 1,5÷4,0; W 0,8÷4,0; Ti 0,2÷1,0; V 0,4÷1,5; Co 9,0÷21,0; Nb 1,0÷3,0
	2	Si 0,2÷1,56+незначительные количества других примесей
Марганец . . .	1	Mn 0,2÷2,1; Cr 2,0÷7,0; W 4,0÷21,0; Mo 0,2÷1,5
	2	Mn 0,3÷8,6; Cr 0,5÷7,0; Ni 6,0÷25,0; Mo 0,2÷1,0; W 0,9÷7,0; V 0,2÷1,6; Si 0,6÷1,5; Co 0,4÷2,25
	3	Mn 0,3÷28,0+незначительные количества других примесей
Хром	1	Cr 4,4÷25,0; Mn 0,4÷7,0; Si 0,2÷1,5; Ni 6,0÷22,0; Mo 2,0÷7,0; W 0,2÷6,0; V 0,2÷2,0
	2	Cr 1,6÷8,0; Mo 0,2÷1,3; W 1,0÷23,0; V 0,4÷1,5
	3	Cr 0,3÷30,0+незначительные количества других примесей
Никель	1	Ni 10,0÷30,0; Cr 12,0÷20,0; Mo 1,2÷3,5; W 0,7÷3,5; Ti 0,25÷1,0; V 0,2÷1,3; Co 3,0÷21,0; Nb 1,0÷3,0
	2	Ni 10÷34,0+незначительные количества других примесей
Молибден . .	1	Mo 0,4÷3,0; Cr 15,0÷19,0; Ni 45,0÷70,0; W 1,0÷3,0; Ti 1,0÷2,0; Co 3,0÷10,0; Nb 1,0÷2,0
	2	Mo 0,5÷6,5; Cr 7,0÷18,0; Ni 7,0÷24,0; W 1,0÷3,0
	3	Mo 0,3÷5,0+незначительные количества других примесей
Вольфрам . .	1	W 1,5÷17,0; Cr 15,0÷20,0; Ni 15,0÷20,0; Mo 1,0÷3,0; Co 10,0÷19,0
	2	W 1,5÷20,0+незначительные количества других примесей
Титан	1	Ti 0,1÷3,5; Cr 9,0÷16,0; Ni 8,0÷24,0; Mo 0,3÷2,6; W 0,3÷1,5; Al 0,1÷2,5; Co 0,5÷3,0
	2	Ti 0,15÷6,75+незначительные количества других примесей
Ванадий . . .	1	V 0,18÷2,5; Cr 14,0÷22,0; Ni 15,0÷24,0; Mo 1,0÷3,0; Co 10,0÷20,0; Nb 0,6÷3,0
	2	V 0,18÷3,0; Cr 3,0÷9,0
	3	V 0,18÷3,5+незначительные количества других примесей
Кобальт . . .	2	Co 4,0÷40,0; Cr 14,0÷20,0; Ni 15,0÷20,0; Mo 2,0÷3,5; W 1,0÷4,0; V 1,2÷2,5; Nb 1,0÷2,5
	1	Co 5,0÷48,0+незначительные количества других примесей
Алюминий . .	1	Al 0,01÷1,53; Cr 14,0÷19,0; Ni 15,0÷25,0; W 1,0÷4,3; Ti 0,12÷3,0; Nb 0,6÷2,6
	2	Al 0,01÷2,5+незначительные количества других примесей
Бор	1	B 0,001÷0,15; Cr 12,0÷18,0; Ni 45,0÷75,0; Mo 1,5÷4,0; W 3,0÷6,0; Ti 1,5÷2,5; Al 1,0÷2,0; Co 3,0÷10,0
	2	B 0,001÷0,15; Cr 12,0÷18,0; Ni 15,0÷25,0
	3	B 0,001÷0,25+незначительные количества других примесей
Ниобий	1	Nb 0,1÷3,16; Cr 8,0÷20,0; Ni 9,0÷20,0; Mo 1,0÷4,5; W 0,8÷4,0; Co 10,0÷20,0
	2	Nb 0,1÷3,5; Cr 8,0÷15,0; Ni 9,0÷16,0
	3	Nb 0,1÷4,6+незначительные количества других примесей

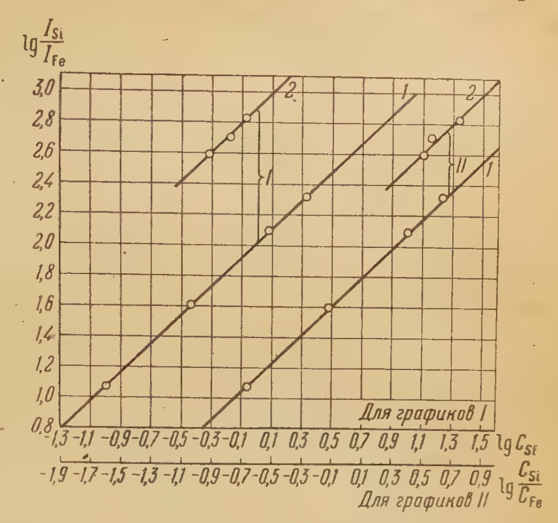
от простых сталей (графики *1*) к сталям сложного состава (графики *2*) параллельный сдвиг сохраняется, величина его, однако, в координатах $\left(\lg \frac{I_{Si}}{I_{Fe}},\ \lg \frac{C_{Si}}{C_{Fe}}\right)$ значительно уменьшается.

В настоящем исследовании подробно изучено влияние третьих элементов на результаты спектрального анализа, как известно, составляющее одно из наиболее серьезных препятствий к дальнейшему распространению методов спектрального анализа.

Мы предложили способ количественного учета этих влияний и дали классификацию сталей и сплавов на классы (см. таблицу).

Установленная нами закономерность параллельного сдвига градуировочных графиков и распределения сталей и сплавов на классы имеет большое практическое и теоретическое значение, так как позволяет решить проблему эталонов сталей и сплавов более простым и рациональным способом.

В разработанном нами методе на определение одного элемента в одном образце затрачивается 9 мин в дуговом режиме и 10 мин в искровом



Градуировочные графики для определения кремния в простых (*1*) и высоколегированных (*2*) сталях в координатах $\lg \frac{I_{Si}}{I_{Fe}}$ и $\lg C$ (графики *I*) и $\lg \frac{I_{Si}}{I_{Fe}}$ и $\lg \frac{C_{Si}}{C_{Fe}}$ (графики *II*) по паре линий: Si 2506,90— Fe2498,90 Å

режиме; на определение каждого последующего элемента в том же образце затрачивается 1 мин в дуговом режиме и 1,5 мин в искровом.

Центральный
научно-исследовательский институт
технологии и машиностроения

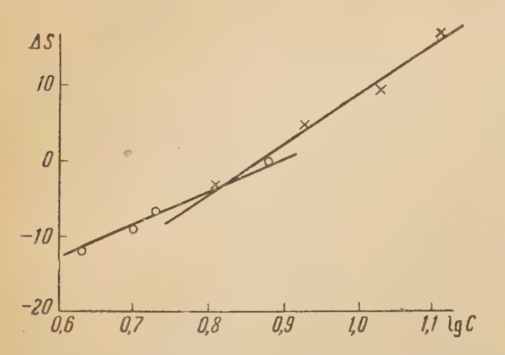
А. М. БОРБАТ и Н. Г. ЛЯХОВИЧ

О ПЕРЕСЕЧЕНИИ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ РАЗЛИЧНЫХ КОМПЛЕКТОВ ЭТАЛОНОВ СПЛАВОВ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ОСНОВЕ

Широко применяющийся в практике спектрального анализа метод трех эталонов, как известно, имеет ряд существенных недостатков. Поэтому ряд исследователей занимался тщательным изучением возможности перехода к методам, которые позволят работать без эталонов. Еще в 1941 г. В. К. Прокофьев показал, что в основной аналитической зависимости $\lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg C + \lg a$ величина b, определяющая наклон градуировочного графика, не зависит от основы сплава [1]. Он выдвинул идею проведения анализа по контрольному образцу с использованием имеющихся эталонов сплавов на другой основе. Позже Г. А. Комаровский [2] и Н. С. Сорокина [3] показали, что величина b не зависит также и от физического состояния образца, т. е. графики для твердых эталонов, а также для эталонов, переведенных в жидкость и составленных из раствора солей, имеют один и тот же наклон. На основании всего этого можно заключить, что градуировочные графики определенного элемента различных комплектов эталонов сплавов на одной и той же основе должны совпадать или в крайнем случае быть параллельными.

Для проверки этого положения нами были исследованы графики имевшихся в наличии девяти комплектов эталонов сплавов на алюминиевой основе: АЛ4, АЛ5, автомобильного поршневого сплава, цинкового силумина, силумина, первичного алюминия (два комплекта разного происхождения), дюралюмина и мотоциклетного поршневого сплава. Было установлено

полное совпадение градуировочных графиков на все элементы эталонов первичного алюминия в двух комплектах различного происхождения. Что же касается остальных сплавов, то графики для определения железа, марганца и магния также совпали между собой, в то время как для определения кремния и меди для всех комплектов эталонов получались пересекающиеся графики с углами пересечения в пределах 5 ÷ 20° (см. рисунок).



Пересечение градуировочных графиков для определения кремния в силумине и поршневом сплаве. Спектр возбуждался в искре по простой схеме

Пересечение графиков нельзя объяснить химическим влиянием третьих элементов, ибо почти во всех случаях присутствуют одинаковые элементы. Более того, даже при наличии третьих элементов в (эталонах силумина и цинкового силумина) характер пересечения остается тем же самым. Пересечение нельзя объяснить также разбавляющим влиянием третьих элементов, так как пересечение существует и тогда, когда количество примесей примерно одинаково. Нельзя объяснить его и наличием фона или особенностями аналитической пары, ибо пересечение получается и тогда, когда пределы концентраций данного элемента в обоих комплектах примерно одинаковы. Пересечение нельзя объяснить также различной термообработкой эталонов, либо вообще различием их структуры. Наши опыты показали, что термообработка не влияет на анализ сплавов АЛ4 и АЛ5. Полное совпадение показали также их кривые обжига. Мы сделали тогда предположение, что наличие пересечения и отклонение от открытой В. К. Прокофьевым закономерности существует за счет систематических ошибок химического анализа. Контрольная проверка состава комплекта мотоциклетного поршневого сплава в химических лабораториях на двух заводах (Киевском и Ирбитском мотоциклетных) установила отступление в химическом составе только по кремнию и меди. Таким образом, построенные по данным каждого завода в отдельности градуировочные графики совпали на Mg, Mn и Fe; на Si и Cu — пересеклись. Все это подтвержает сделанное выше предположение о систематических погрешностях анализов химических лабораторий на Si и Cu.

Киевский мотоциклетный завод

Цитированная литература

1. Прокофьев В. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 5, *2—3*, 366 (1941).
2. Комаровский А. Г., Информ.-технический листок, ЛДНТП, *70* (1952).
3. Сорокина Н. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, *5*, 567 (1950).

Ю. М. БУРАВЛЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ ТИПА Р9, Р18 И 38ХМЮА

Выводы, которые делают авторы работ, посвященных исследованию влияния структуры на результаты спектрального анализа среднелегированных и высоколегированных сталей, являются неполными и носят противоречивый характер.

Настоящее исследование было нами поставлено в связи с работой, проводимой в Лаборатории стандартных образцов по выпуску спектральных эталонов для сложнолегированных сталей. Его задачей было изучение влияния структуры, получаемой при закалке и отжиге, на результаты спектрального анализа сталей типа Р9, Р18 и 38ХМЮА при применении стандартной отечественной аппаратуры (спектрограф ИСП-22, генератор ИГ-2, микрофотометр МФ-2).

Мы установили влияние структуры на результаты анализа этих сталей, приводящее в отдельных случаях к получению систематических расхождений в 15—20 $\%_{отн}$. Влияние структуры сказывается на величине относительных и абсолютных почернений спектральных линий легирующих элементов и основы сплава и приводит как к изменению угла наклона, так и к смещению градуировочных графиков для закаленных образцов относительно таковых для незакаленных.

Величина влияния структуры указанных сталей на результаты их анализа зависит от условий проведения спектральных определений: времени предварительного обыскривания, материала вспомогательного электрода, композиций сплавов и т. д.

В работе установлено также влияние структуры, обусловленной холодной деформацией, на результаты спектрального анализа нержавеющих сталей типа Я1Т, доходящее до 10—15 $\%_{отн}$.

Лаборатория стандартных образцов
при
Уральском институте металлов

И. А. ГРИКИТ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ДЕФОРМАЦИИ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р18 НА РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Деформация (ковка, прокатка) и термическая обработка, которым подвергают сталь Р18 для повышения режущих качеств, влияет на результаты спектрального анализа на W, V, Cr (с эталонами ЛСО № 60, 61, 64, 68)— в литых пробах результаты спектрального анализа значительно выше результатов химического анализа.

Для исследования причин этого расхождения были отлиты из двух производственных плавок болванки ф 70 мм, которые разрезались пополам; одна половина была оставлена в исходном состоянии, а другая подвергалась отжигу и ковке. Из этих заготовок было изготовлено по три образца. Образцы прошли соответствующую термообработку: 1-я пара образцов (литой и кованый) была подвергнута закалке, 2-я пара — отжигу, 3-я пара оставлена без термообработки. Режим термообработки образцов был аналогичен производственному.

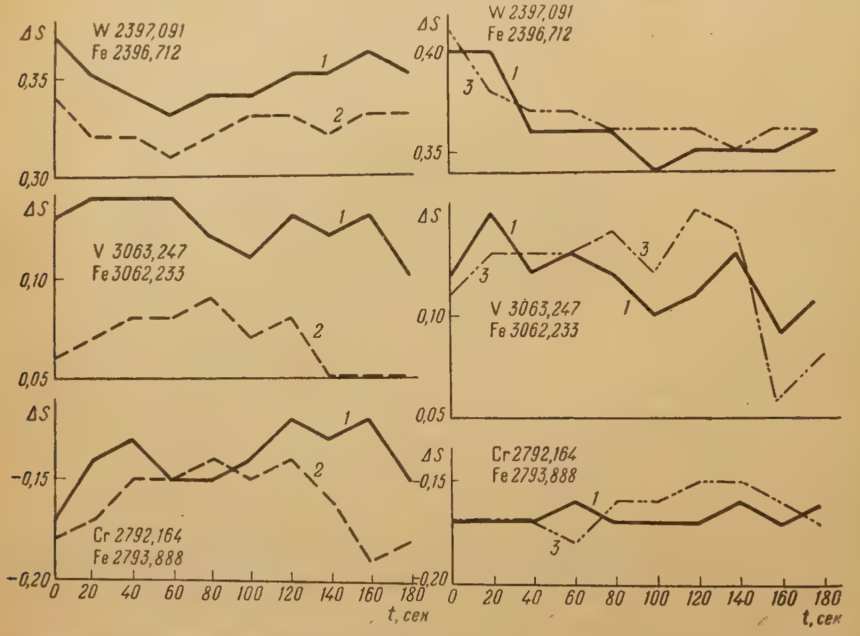
Спектры этих образцов фотографировались совместно на одну пластинку по 20 раз каждый на спектрографе ИСП-22. Источник света — искровой генератор ИГ-2 по схеме Райского.

Анализируя полученные нами данные (см. таблицу), можно заметить явное проявление влияния измененной вследствие деформации структуры стали на результаты спектрального анализа. Для вольфрама и ванадия литые образцы дают значения выше, чем кованые. Влияние термообработки в пределах литого или кованого состояния заметным образом не проявляется.

Средние арифметические результаты (из 20 измерений) анализа литых и кованых образцов стали Р18 на W, V и Cr (%)

Анализируемый элемент	№ плавки	В литом состоянии: без термообработки, образец № 3	В литом состоянии: отожженный образец № 4	В литом состоянии: закаленный и отпущенный образец № 5	В кованом состоянии: без термообработки, образец № 6	В кованом состоянии: отожженный образец № 7	В кованом состоянии: закаленный и отпущенный образец № 8
W	1	17,52	17,60	17,64	16,65	16,68	16,59
	2	15,63	16,28	16,42	15,35	15,38	15,31
Cr	1	4,35	4,40	4,42	4,35	4,23	4,30
	2	4,66	4,50	4,57	4,33	4,25	4,42
V	1	2,11	2,17	2,22	2,03	1,93	1,99
	2	2,17	2,15	2,19	1,92	1,82	1,99

Получающиеся отклонения результатов анализа образцов в литом состоянии (C_1) от результатов анализа образцов в кованом состоянии (C_2) нельзя отнести за счет действия случайных ошибок, так как разность результатов $C_1 - C_2$ по W и V превышает наибольшую возможную погрешность $3m_k$. Средняя квадратичная ошибка m_k из двадцати определений по W составляет 0,12, по V — 0,02, по Cr — 0,04.



Кривые обыскривания образцов стали Р18 с различной структурой (в результате механической и термической обработок), полученные при анализе на W, V и Cr: *1* — образец № 4 (литой, отожженный), *2* — образец № 7 (кованый, отожженный), *3* — образец № 5 (литой, закаленный)

Таким образом, отклонение результатов анализа образцов в литом состоянии от результатов анализа образцов в кованом состоянии по W и V следует отнести за счет различия в структуре.

При проведении анализа этих же образцов в дуговом источнике света (ПС-39) заметного влияния на результаты анализа изменения структуры вследствие деформации и термообработки не обнаружено.

Были проведены также исследования кривых обыскривания при непрерывном горении искрового разряда в течение трех минут с последовательным переведением кассеты на новое место для следующего снимка после истечения времени экспозиции. Предыдущее время экспозиции составляло время обыскривания для последующего снимка.

Кривые обыскривания (см. рисунок) показывают, что относительные интенсивности линий W и V в литых образцах значительно выше, чем в кованых, и это различие не устраняется даже при достаточно длительном времени обыскривания. Относительные интенсивности линий хрома в литых и кованых образцах значительно не различаются.

Изменение термообработки в пределах литого или кованого состояния заметным образом не сказывается на относительной интенсивности взятых аналитических пар.

Проведенными металлографическими исследованиями образцов установлено различие в их структуре: литые образцы имеют свободные карбиды, располагающиеся в виде эвтектики, окружающие зерна и залегающие крупными включениями характерной «скелетообразной» формы; в междендритных пространствах расположен высоколегированный аустенит с сеткой литых ледебуритных карбидов; кованые образцы имеют структуру равномерного распределения мелких карбидов с разрушенной сеткой ледебуритной эвтектики; такую же структуру имеют и эталоны ЛСО.

А. В. СОКОЛОВА

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ СТАЛЕПРОВОЛОЧНОГО ЗАВОДА

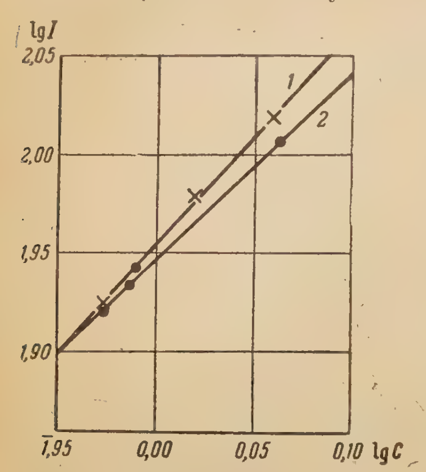
Большинство современных методов спектрального анализа сталей разработано для анализа образцов ϕ свыше 10 мм. В нашей лаборатории по условиям производства необходимо анализировать образцы стальной проволоки ϕ значительно меньше 10 мм.

При помощи кафедры физики Магнитогорского горно-металлургического института [1] и в результате собственных исследований лабораторией завода с 1948 г. освоен способ сортировки (по хрому) на стилоскопе образцов стальной проволоки ϕ до 0,01 мм из металла следующих марок: Х20Н80, Х20Н80Т, Х20Н80Т3, Х15Н60, Х25Н20, Х25Н15, 1Х18Н9Т, 0Х18Н9, Х20Н10Т6, ЭИ464, Х25Ю5, Х17Ю5, Х13Ю4, ЭЖ1, Р18, 50ХФА, 20ХМА, ШХ6ШХ10 и углеродистые стали. Образцы ϕ 0,01 $\div$ 1,5 мм скручиваются в жгутик из нескольких кончиков проволоки. Образцы ϕ 1,6 $\div$ 3,0 мм не требуют особой подготовки, а при $\phi > 3{,}0$ мм необходима заточка их на острие. Искра зажигается между торцовой частью подготовленного образца и медным дисковым электродом. С изменением диаметра проволоки аналитические признаки не меняются.

Используя опыт по сортировке проволоки, спектральная лаборатория разработала метод количественного определения марганца в интервале 0,9 $\div$ 1,2 % в образцах стальной проволоки марки 65Г ϕ 1,0 $\div$ 3,0 мм. Для возбуждения спектра применяется искровой генератор Райского, искровой промежуток 2,0 мм.

Используется метод фотометрического интерполирования; применяется спектрограф ИСП-22; щель спектрографа — 0,02 мм. Освещение при помощи однолинзового конденсора, расстояния — стандартные. Аналитическая пара Mn 2939,3 — Fe 2926,58 Å. Фотопластинки — диапозитивные, чувствительностью 0,25 по ГОСТ; экспозиция — 10 сек. Эталоны подбирались из производственных образцов проволоки.

Для образцов ф 1,6 — 3,0 мм верхний электрод — медный стержень ф 8—9 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой ф 1,0 мм; эталоны — образцы ф 2,0 мм. Предварительное обыскривание не оказывает влияния на относительную интенсивность выбранной пары. Образцы ф 1,0—1,5 мм скручиваются в жгутик по 3—6 кончиков проволоки, и жгутик зачищается с торцовой части. Полученная площадка подвергается анализу. Постоянный электрод (внизу) — спектрально чистый уголь, затачивается на усеченный конус с площадкой ф 1,0 мм; эталоны ф 1,0 ÷ 1,2 мм. Предварительное обыскривание—60 сек. На рисунке приведены градуировочные графики. Наблюдается хорошее согласие между спектральными и химическими определениями. Средняя относительная ошибка определения составляет ±1,7 %.



Градуировочные графики для определения марганца в интервале концентраций 0,9 ÷ 1,2 % в стальной проволоке: *1* — в образцах ф 1,0 ÷ ÷1,5 мм, *2* — в образцах ф 1,6÷8,0 мм

При тех же условиях возбуждения спектра и освещении щели спектрографа нами разработан метод анализа меди (0,10 ÷ 0,25%) в углеродистых сталях в виде катанки ф 6—8 мм. Аналитическая пара Cu 3273,96 — Fe 3286,76 Å. Постоянный электрод — уголь, заточенный на усеченный конус ф 1,0 мм; вспомогательный и аналитический промежутки по 2,5 мм. Предварительное обыскривание не оказывает влияния на относительную интенсивность выбранной пары. Пятно обыскривания имеет ф 3—3,5 мм. Фотопластинки — спектральные, тип I. Используется метод фотометрического интерполирования. Экспозиция 25 сек. Средняя относительная ошибка определения ±2,8 %.

Цитированная литература

1. Боровков В. В. и Корж П. Д., Завод. лабор., *6*, 744 (1949).

Н. В. БУЯНОВ

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ И МАЛОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И ПЕРЕДЕЛЬНЫХ ЧУГУНОВ

Анализ углеродистых и малолегированных сталей

Настоящая инструкция распространяется на определения марганца, кремния, хрома, никеля, алюминия, молибдена и титана. Интервалы концентраций и аналитические пары линий даны в таблице.

Инструкция применима и для среднелегированных сталей при условии, что общая сумма примесей и легирующих элементов не превышает 5—6 %.

Взятие пробы и подготовка ее для анализа

Отбор пробы для анализа производится в чугунную изложницу формы усеченной пирамиды, в основаниях которой лежат квадраты 50 × 50 мм и 80 × 80 мм, высота 120 мм. Проба раскисляется алюминием и проко-

λ, Å		Интервал концентраций, %
анализируемого элемента	элемента сравнения	
Mn 2933,06	Fe 2920,69	0,20 ÷ 1,20
Si 2528,52	Fe 2530,69	0,03 ÷ 0,50
Si 2881,58	Fe 2869,31	0,01 ÷ 0,50
Cr 2677,15	Fe 2684,76	0,02 ÷ 1,20
Ni 3050,82	Fe 3055,26	0,05 ÷ 1,20
Al 3092,71	Fe 3055,26	0,01 ÷ 0,30
Mo 3170,35	Fe 3178,02	0,01 ÷ 0,30
Ti 3088,02	Fe 3055,26	0,02 ÷ 0,30

ывается на квадрат в продольном направлении. Сечение после проковки 35 × 35 мм и длиной до 250 мм. Вес пробы для анализа не должен быть меньше 100 г.

При помощи наждачного круга с поверхности пробы снимается слой площадью 30 × 30 мм и толщиной 2—3 мм; затем личным напильником эта площадка зачищается до удаления поверхностных дефектов и создания ровной и гладкой поверхности*.

Постоянный электрод

В качестве постоянного электрода применяются прутки из электролитической меди ϕ 6—8 мм, концы которых затачиваются на усеченный конус с диаметром площадки 1,5—2,0 мм.

При отсутствии медных прутков в качестве постоянных электродов можно использовать спектрально-чистые угли ϕ 6 мм. Они затачиваются специальной точилкой (типа карандашной) на конус с углом около 45°. Вершина конуса притупляется на напильнике до получения плоской площадки диаметром 2,0—2,5 мм. Однако следует иметь в виду, что воспроизводимость результатов в случае использования постоянного угольного электрода ниже на 0,005—0,008 в значениях ΔS.

Съемка спектров

Спектрограф ИСП-22, ширина щели спектрографа 0,015 мм. Установка источника света и осветительной системы должна быть произведена на стандартных расстояниях от щели, указанных в инструкции к спектрографу ИСП-22. Освещение щели можно производить с одной насадной линзой f = 214 мм. В этом случае расстояние источника света от щели подбирается экспериментально в зависимости от чувствительности применяемых фотопластинок и меняется в пределах 200 ÷ 400 мм.

В качестве источника света применяется дуговой генератор ДГ-1 (в крайнем случае ПС-39) при силе тока 5 А и напряжении 220 V. Сила тока в первичной цепи трансформатора — 0,2 А, расстояние в разрядке 0,6—0,8 мм (выбранное расстояние в разрядке следует строго соблюдать). Расстояние между пробой и постоянным электродом — 1,5 мм, обжиг — 10 сек, время экспозиции — 40 ÷ 60 сек, в зависимости от чувствительности применяемых фотопластинок.

Фотографирование спектров ведется на спектральных пластинках, тип I, чувствительностью 0,5 и 1,0 по ГОСТ.

Проявление пластинок производится в метол-гидрохиноновом проявителе в течение 2—3 мин при температуре 19—21° С; после промывки в чистой и проточной воде пластинка фиксируется в кислом фиксаже.

* а) При определении титана заточка на наждачных камнях, содержащих этот элемент, не допускается. б) Используемые наждачные круги и напильники должны содержаться в чистоте и не применяться для других целей. в) Проба, имеющая дефекты — трещины, раковины и т. п., должна быть заменена доброкачественной, если нельзя их удалить на наждачном камне.

При проведении экспрессного анализа проба фотографируется не менее двух раз, а при маркировочном — не менее трех раз. Анализ делается повторно, если результат фотометрирования аналитических линий на спектрограммах различается более, чем на 0,05.

Метод фотометрирования спектральных линий

Принят метод фотометрического интерполирования при помощи 9-ступенчатого платинового ослабителя.

Обычно фотометрическое интерполирование осуществляется на спектропроекторе ПС-18, однако в ряде случаев, например на границе перехода одной марки стали в другую или когда линии аналитической пары резко отличаются друг от друга по форме контура, фотометрическое интерполирование удобнее производить на микрофотометре.

При маркировочном анализе фотопластинку необходимо сушить или в вакуумной сушилке (в течение 1,5—2 мин) или струей теплого воздуха, получаемой от вентилятора и электроплитки (в течение 4—6 мин).

Построение градуировочных графиков

Градуировочные графики являются постоянными графиками, т. е. не зависят от фактора контрастности фотопластинки γ.

Графики строятся в логарифмическом масштабе: по оси абсцисс откладывается $\lg C$, а по оси ординат — $\lg \frac{I_x}{I_{Fe}}$. Для построения графика каждый эталонный или контрольный образец должен быть сфотографирован 15—18 раз на 5—6 пластинках. Среднее значение $\lg \frac{I_x}{I_{Fe}}$ из этих 15—18 снимков и наносится на график.

Градуировочные графики, по которым будет вестись маркировочный анализ, должны, как правило, строиться по эталонным образцам. Для ведения экспрессного, а в ряде случаев и маркировочного анализа, градуировочные графики можно строить по контрольным образцам. Контрольными образцами мы называем производственные пробы данного завода, которые неоднократно и тщательно проанализированы разными химическими методами. Кроме этого, они должны быть проверены на однородность.

Для проверки правильности (устойчивости) градуировочного графика 1—2 эталона фотографируются один раз в смену.

Скорость и точность проведения анализа

Продолжительность экспрессного анализа пробы на 2—3 элемента составляет 14—17 мин, а маркировочного 17—19 мин. В случае, когда концентрация элемента находится на границе перехода одной марки стали в другую, проба снимается повторно и время анализа соответственно увеличивается.

Точность анализа отвечает требованиям ГОСТ для ускоренных и маркировочных анализов.

Анализ содержания алюминия в пределах 0,01 ÷ 0,3 % не утвержден ГОСТ, однако анализ этого элемента гарантирутся с такой же точностью, как и молибдена.

Спектрографический анализ передельных чугунов

Настоящая инструкция распространяется на определения марганца и кремния в интервалах концентраций:

$$Mn — 0{,}80 \div 4{,}40\%, \quad Si — 0{,}20 \div 1{,}50\%.$$

Аналитические пары Mn 2889,58 — Fe 2883,7 Å, Si 2516,12 — Fe 2518,10 Å.

Взятие пробы и подготовка ее для анализа

Проба отбирается в специальный кокиль, вследствие чего получается небольшая чушка с 4—6 пальчиками, ϕ 6 мм. Пальчики используются для спектрального анализа, а чушка остается для химического контрольного анализа. При помощи наждачного круга конец пальчика (тот, который был соединен с чушкой) зачищается до удаления поверхностных дефектов и создания ровной и гладкой поверхности.

Постоянный электрод

В качестве постоянного электрода применяются прутки из электролитической меди ϕ 6—8 мм, концы которых затачиваются на усеченный конус с диаметром площадки 1,0 мм.

Аппаратура, фотографирование образцов, метод фотометрирования спектральных линий, построение градуировочных графиков

Они остаются такими же, как при анализе углеродистых и малолегированных сталей на марганец, кремний, хром и другие элементы.

В качестве источника света применяется искровой генератор ИГ-2, при силе тока 1,5 A и напряжении 220 V (получаем один цуг за полупериод), емкость 0,01 μF, индуктивность 0,01 μH, промежуток в задающем разрядке 3 мм, расстояние между электродами 2 мм, время обжига 15 сек, экспозиция 45—60 сек.

Фотопластинки — спектральные, тип I, чувствительностью 0,5—1,0 по ГОСТ. Проявление и фиксирование пластинок сохраняется прежним.

Скорость и точность проведения анализа

Продолжительность экспрессного анализа одной пробы составляет 15—16 мин, а маркировочного 17—18 мин. В случае, когда концентрация элемента находится на границе перехода одной марки чугуна в другую, проба снимается повторно и время анализа увеличивается.

Точность анализа отвечает требованиям ГОСТ для ускоренных и маркировочных анализов.

Спектрографический анализ меди в углеродистых и малолегированных сталях

Определение меди производится в пределах концентраций 0,04 ÷ ÷ 0,40% с аналитической парой Cu 3273,96 — Fe 3286,76 Å. Взятие пробы и подготовка ее для анализа, аппаратура, фотографирование образцов, метод фотометрирования спектральных линий и построение градуировочного графика остаются такими же, как при анализе углеродистых и малоуглеродистых сталей на марганец, кремний, хром и другие элементы.

Постоянный электрод

В качестве постоянного электрода применяются спектрально-чистые угли ϕ 6 мм. Они затачиваются специальной точилкой (типа карандашной) на конус с углом около 45°. Вершина конуса притупляется на напильнике до получения плоской площадки ϕ 1,5—2,0 мм.

Условия съемки спектров

Источник света — искровой генератор ИГ-2, сила тока— 1,7 A, напряжение — 220 V, емкость — 0,01 μF (имеем один цуг за полупериод), индуктивность — 0,01 μH, промежуток в задающем разряднике — 3 мм, расстояние между электродами — 2 мм, время обжига — 30 сек, экспозиция — 60 сек; фотопластинки — спектральные, тип I, чувствительностью 0,5—1,0 по ГОСТ. Проявление и фиксирование пластинок сохраняются прежними.

О скорости и точности проведения анализа

Продолжительность экспрессного анализа одной пробы составляет 11—13 мин, а маркировочного 14—15 мин. В случае, когда концентрация меди находится на пределе марки стали, то проба снимается повторно и время анализа увеличивается. Точность анализа для концентрации до 0,1 % гарантируется ±0,01 %, а для концентрации 0,1 ÷ 0,4 % гарантируется ±0,02 %.

Центральный
научно-исследовательский институт
черных металлов

В. В. СТЕПИН

О РАБОТЕ ЛАБОРАТОРИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПО ВЫПУСКУ ЭТАЛОНОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В настоящее время лаборатория выпускает следующие эталоны:

а) V комплект — стали слабо- и среднелегированные состава: Mn 0,25 ÷ 1,95; Si 0,11 ÷ 2,09; Cu 0,24 ÷ 0,49; Cr 0,23 ÷ 4,25; Ni 0,19 ÷ ÷ 4,80; W 0,71 ÷ 2,91; Mo 0,23 ÷ 0,71; Ti 0,027 ÷ 0,30 %;

б) VI комплект — стали типа Р9, Р18, ЭИ262, ЭИ347;

в) VII комплект — чугуны бессемеровские, химического состава — Mn 0,43 ÷ 1,98; Si 0,69 ÷ 2,23 %;

г) IX комплект — стали типа ЭЯ1П;

д) X комплект — стали 38ХМЮА;

е) XI комплект — феррохром.

До конца 1954 г. будут выпущены еще два комплекта: XII — стали углеродистые и XIII — ферромарганец.

Кроме того, лаборатория имеет образцы для стилоскопического анализа на марки стали: 5ХВГ, 18ХВА, 5ХВГС, ХВ5, Р18, 45ХИМФА, 3АХГСА, Х18Н12М3Г, Х10С2М, 4Х14, Н14ВГМ и сталь с ниобием.

В результате проведенных исследований установлено, что образцы сталей типа ЭЯ1П в обычном состоянии (после горячей деформации) и прошедшие холодную пластическую деформацию дают не совпадающие между собой результаты при спектральном анализе.

В результате исследования эталонов X комплекта установлено значительное влияние структуры, обусловленной типовой термической обработкой (закалка, отжиг) на результаты спектрального анализа этих сталей. Учитывая это влияние, лаборатория стала выпускать эталоны X комплекта в трех состояниях: после прокатки без дополнительной термической обработки, после закалки и после отжига (по ГОСТ). Для уменьшения влияния структуры и при проведении анализа образцов с неизвестной термической обработкой рекомендуется методика анализа с искровым возбуждением и с подачей кислорода в межэлектродный промежуток при помощи специального подставного электрода.

Лабораторией разработана методика исследования однородности эталонов, основанная на учете метрологических требований и металлургических закономерностей образования неоднородности материала эталонов.

Ведется также научно-исследовательская работа по изысканию наиболее эффективных способов приготовления и анализа спектральных эталонов, в частности по установлению химического состава спектральных эталонов методом спектрального анализа по синтетическим растворам на основе метрологических положений.

В 1955 г. намечены к выпуску: а) XIV комплект — стали высокохромистые, б) XVII комплект — стали никелевые, в) XVIII комплект— чугуны передельные, г) XIX комплект — чугуны литейные, д) XX комплект — стали кремнистые, е) XXI комплект — стали хромокремнистые.

Лаборатория стандартных образцов
при
Уральском институте металлов

Ш. Г. МЕЛАМЕД, М. А. НОТКИНА и С. М. СОЛОДОВНИК

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТИТАНА НА ПРИМЕСИ

Металлический титан переводился в двуокись путем сжигания на воздухе в муфельной печи при температуре 1000° С (температура в зоне реакции значительно выше и зависит от крупности порошка титана). Прямыми опытами мы выяснили, что при сжигании металла на воздухе не происходит потерь, определяемых при анализе примесей. Четыреххлористый титан переводился в двуокись гидролизом. Преимущества предварительного перевода в двуокись заключаются в возможности приготовления эталонов синтетическим путем. Эталоны во всех случаях готовились механическим смешением чистой двуокиси титана с окисью определяемой примеси. Исключение составлял фосфор, который вводился в окись в виде пирофосфата магния. Двуокись титана, чистая по магнию и кальцию, получалась гидролизом тетрахлорида; двуокись титана, чистая по кремнию,— перегонкой тетрахлорида и гидролизом менее летучей фракции (температура кипения $SiCl_4$ равна 57°, $TiCl_4$ 137°, поэтому из кипящей смеси $TiCl_4$ и $SiCl_4$ последний испаряется в первую очередь).

В соответствии с различной летучестью определяемых элементов и требуемой чувствительностью анализа предложено три способа получения спектров.

П е р в ы й с п о с о б — для определения фосфора — заключается в избирательном испарении фосфора из глубокого кратера (глубина 6 мм, ф 2 мм) угольного электрода (анода) в пламя дуги постоянного тока. Спектр дуги фотографировался на спектрографе ИСП-22 с трехлинзовым конденсором. Испарение титана в пламя дуги незначительно, и в получаемых спектрах титан представлен небольшим числом линий. Определение проводилось по абсолютному почернению линии PI 2553,28 Å. Более интенсивная линия PI 2535,65 Å не может быть использована, так как в условиях дисперсии ИСП-22 она перекрывается очень чувствительной линией титана TiII 2535,87 Å.

Было выяснено, что образование в кратере электрода карбида TiC не способствует подавлению спектра титана.

Чувствительность определения фосфора 0,01%. Относительная ошибка единичного определения ±8 %. При фотографировании спектров на спектрографе КС-55 линии PI 2535,65 и TiII 2535,87Å разрешаются, что позволяет проводить определение фосфора при содержаниях до 0,005 %.

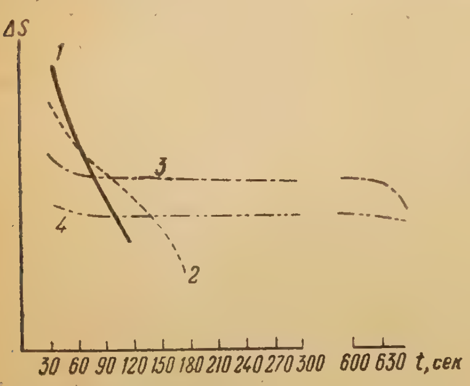
В т о р о й с п о с о б — для определения кремния и магния — заключается в получении дуговых спектров при совместном испарении определяемых примесей и двуокиси титана в пламя дуги постоянного тока из кратера угольного электрода (анода). В кратер электрода загружалась смесь, состоящая из 15 мг двуокиси титана, 7,5 мг угольного порошка и 7,5 мг окиси никеля.

Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-22 с трехлинзовым конденсором. Кремний определялся по относительным почернениям линий SiI 2516,12 — NiI 2540,02 Å. Чувствительность определения крем-

ния 0,01 %. Магний определялся по относительным почернениям линий MgII 2795,53 — TiII 2784,64 Å при содержаниях 0,001 ÷ 0,03 % и по линиям Mg 2779,83 — TiII 2784,64 Å при содержаниях от 0,03 % и выше.

Относительные ошибки единичных определений кремния и магния равны соответственно ±8 % и ±9 %.

Третий способ получения спектров — для определения кремния, магния и кальция — предусматривает использование искрового генератора. 100 мг двуокиси титана смешивалось с 800 мг порошка меди. Смесь прессовалась в разъемной изложнице под давлением 6000 кг см⁻². Получалась таблетка ф 9 мм, которая затем устанавливалась на медную подставку.



Влияние относительного содержания титана и меди на почернение линии магния: 1— TiO_2 : Cu = 1 : 1, 2—TiO_2: Cu = 1 : 2, 3—TiO_2 :Cu = 1 : 3, 4—TiO_2 : Cu = 1 : 16

Верхним электродом служил уголь. Спектр искры, получаемый от генератора ИГ-2, фотографировался на спектрографе ИСП-22. Генератор работал по сложному варианту (схема Райского), при максимальной индуктивности 0,55 mH и минимальной емкости 0,005 μF. Сила тока в первичной цепи трансформатора 0,5 А.

Соотношение между количествами меди и титана в таблетке оказывает существенное влияние на интенсивность линий определяемых элементов и на постоянство относительных и абсолютных почернений (см. рисунок). Из рисунка видно, что оптимальное отношение между двуокисью титана и порошком меди равно 1 : 8. При этом сохраняется постоянство почернений линий магния в течение 10 мин. Для кремния и кальция имеет место такое же явление. Определения проводились по относительным почернениям пар линий: MgII 2795,53 — TiII 2805,01 Å и CaII 3968,47— TiI 3958,21 Å.

Чувствительность определения кремния равна 0,1 %, магния — 0,003 %, кальция — 0,01 %. Относительная ошибка единичного определения ±5 %.

Описанные три варианта метода позволяют значительно расширить число анализируемых примесей. В зависимости от применяемого метода изменяется чувствительность определения тех или иных дополнительных элементов. Это позволяет в каждом конкретном случае выбрать наиболее целесообразный вариант методики.

П. М. ПОЛЯКОВ и А. К. РУСАНОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

Настоящая работа посвящена разработке методов количественного спектрального определения элементов, наиболее часто встречающихся в соединениях ванадия. При соответствующем подборе условий возбуждения спектра и условий испарения определяемых примесей соединения ванадия могут анализироваться при использовании кварцевого спектро-

Определяемые элементы	Аналитические пары линий λ, Å	Внутренний стандарт, вводимый в пятиокись, %	Интервал определяемых концентраций, %	Использованная аппаратура	Источник возбуждения спектра	Вероятная ошибка однократного определения, %
Алюминий	AlI 3961,53—VII 3951,97	—	0,001÷0,1	Стекл. спектр ИСП-51	Дуга постоянного тока	±12
Висмут	BiI 2897,98—SnI 2594,42	SnO_2—0,5	0,01 ÷0,3	Кварц. спектр ИСП-22	То же	±11
Железо	FeI 2599,70—NiII 2437,89	NiO—4	0,01 ÷0,3	То же	Дуга переменного тока	±12
Кремний	SiI 2519,2 —NiI 2540,02	NiO—4	0,01 ÷0,3	» »	То же	± 9
Кадмий	CdI 2288,02—SnI 2286,68	SnO_2—0,5	0,001÷0,04	» »	Дуга постоянного тока	±11
Марганец	MnII 2593,73—NiII 2437,89	NiO—4	0,002÷0,3	» »	Дуга переменного тока	±10
Магний	MgII 2795,53—NiI 2821,29	NiO—4	0,001÷0,1	» »	То же	±10
Медь	CuI 3247,54—NiI 2821,29	NiO—4	0,001÷0,1	» »	» »	±11
Мышьяк	AsI 2349,84—SnI 2354,85	SnO_2—0,5	0,004÷1,0	» »	Дуга постоянного тока	±12
Сурьма	SbI 2598,06—SnI 2594,42	SnO_2—0,5	0,001÷0,3	» »	То же	±12
Свинец	PbI 2833,07—SnI 2594,42	SnO_2—0,5	0,004÷1,0	» »	» »	±12
Фосфор	PI 2535,65— фон	—	0,02 ÷1,0	» »	» »	±11
Цинк	ZnI 3302,59— фон	—	0,01 ÷1,0	» »	» »	±11

графа со средней дисперсией (ИСП-22) и стеклянного спектрографа (ИСП-51). Наиболее удовлетворительные результаты были достигнуты при исследовании состава спектра пятиокиси ванадия, которая легко может быть получена из металлического ванадия и его соединений.

При анализе пятиокиси устраняются затруднения, связанные с неравномерностью распределения элементов в анализируемых образцах; в этом случае также легко решается задача изготовления эталонов, так как последние могут быть получены введением в чистую пятиокись рассчитанных количеств соединений определяемых элементов.

Наиболее универсальным источником возбуждения спектра при анализе пятиокиси ванадия явилась угольная дуга постоянного или переменного тока. Испарение из кратера анода угольной дуги (10A, 220V) 20 мг пятиокиси ванадия позволяет контролировать ее чистоту на широкий круг элементов со следующей чувствительностью: бериллий, кадмий, магний, марганец, медь, олово — $1 \cdot 10^{-3}$ %; алюминий, мышьяк, сурьму — $3 \cdot 10^{-3}$ %; барий, висмут, германий, железо, кобальт, кремний, никель, свинец, хром, цинк — $1 \cdot 10^{-2}$ %; вольфрам, молибден, ниобий, тантал, титан, цирконий — $3 \cdot 10^{-2}$ %.

Количественные методики были разработаны для определения алюминия, висмута, железа, кобальта, кадмия, кремния, магния, марганца, меди, мышьяка, свинца, сурьмы и фосфора.

В основу количественного определения содержания алюминия было положено полное испарение навески пятиокиси ванадия, смешанной с угольным порошком, из кратера анода (ϕ 2 мм, глубина 5 мм, ϕ заточенной части 3,5 мм); определение производится по разности почернений линий алюминия и ванадия. Количественное определение железа, марганца, магния, кремния и меди производилось при полном испарении 70 мг пятиокиси ванадия, смешанной с угольным порошком, из кратеров двух вертикально-поставленных угольных электродов в пламя дуги переменного тока (ϕ кратера 3 мм, глубина 5 мм, ϕ заточенной части 4 мм). Определение этих элементов основано на измерении разности почернений их линий и линии никеля. Легко летучие элементы (сурьма, висмут, мышьяк, кадмий, свинец и цинк) определялись при полном испарении 40 мг пробы из кратера анода (ϕ 4 мм, глубина 6 мм, внешний ϕ электрода 6 мм). Определение концентраций примесей производилось по разности почернений их линий и линий олова. При определении фосфора был использован эффект фракционированного испарения в пламя дуги навески пятиокиси ванадия из глубокого канала анода (ϕ 2 мм, глубина 7 мм). Определение производилось по измерению абсолютного почернения линии фосфора. Установлено, что в присутствии железа от 0,03 % и выше последнее испаряется одновременно с фосфором, что мешает его определению из-за наложения линии FeI 2535,60 Å на аналитическую линию PI 2535,65 Å. В таблице (стр. 181) приведены аналитические пары линий определяемых элементов, интервалы концентраций, а также точность метода.

С. М. СОЛОДОВНИК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В СУРЬМЯНЫХ РУДАХ И ПРИМЕСЕЙ В ТРЕХОКИСИ СУРЬМЫ И В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЕ

Настоящее сообщение представляет собой комплекс работ по сурьме, начиная от спектрального анализа сурьмяных руд и кончая анализом готовой продукции — металлической сурьмы.

Вся работа проведена на спектрографе ИСП-22

Определение сурьмы в рудах

Состав сурьмяных руд довольно однороден: основным породообразующим компонентом является кремний, содержание которого колеблется в пределах 50 ÷ 80 %.

Источником возбуждения спектра служила угольная дуга постоянного тока (8 А, 180 V). Испарение производилось из отверстия угольного электрода (катода); ϕ отверстия 2 мм, глубина 5 мм.

В основу количественного определения сурьмы было положено измерение разности почернения дуговых линий: Sb 2877,91 Å и внутреннего стандарта — Cd 2868,2 Å. Эталонами служат либо образцы руд с установленным химическим анализом содержанием сурьмы, либо синтетические эталоны, приготовленные на основе, близкой по составу к анализируемым пробам.

Сурьма определяется в интервалах концентраций 0,03 ÷ 2 % с вероятной ошибкой единичного определения ±9—11 %. Установлено, что присутствие барита и флюорита не влияет на результаты анализа. Присутствие большого количества (>20 %) полевого шпата приводит к занижению результатов определения сурьмы, что следует отнести за счет снижения температуры дуги благодаря наличию в полевых шпатах калия и натрия.

Определение примесей в трехокиси сурьмы

Наша промышленность выпускает оптическую и люминофорную окись сурьмы. Особо высокие требования предъявляются к люминофорной окиси, для которой согласно временным техническим условиям допускаются примеси: свинец 0,01 %, медь 0,001 %, железо 0,002 % и никель 0,001 %.

Разработанная методика удовлетворяет этим требованиям. Определение этих примесей производится путем испарения порошка окиси из отверстия (ϕ 2,5 мм, глубина 5 мм) угольного электрода (ϕ 4 мм).

Аналитические пары линий, интервалы определяемых концентраций и точность метода приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аналитические пары линий, интервалы концентраций и точность определения примесей в трехокиси сурьмы

Определяемый элемент	Аналитические линии λ, Å		Интервалы определяемых концентраций, %	Точность метода, %
	определяемой примеси	сурьмы		
PbI	2833,07	2858,04	0,003 ÷ 1,0	± 9,0
FeI	3020,64	2858,04	0,001 ÷ 1,0	±12,0
NiI	3050,82	2858,04	0,001 ÷ 1,0	±12,0
Cu I	3247,55	2858,04	0,001 ÷ 0,1	± 7,0

Сопоставление результатов химического и спектрального анализов показало удовлетворительную сходимость.

Определение примесей в металлической сурьме

Ранее нами была разработана методика определения свинца, мышьяка, висмута, олова, меди, серебра, цинка, кобальта, марганца, никеля и железа в металлической сурьме с использованием искрового источника [1].

Чувствительность определения соответствует техническим условиям на сурьму марки Су0.

В связи с необходимостью определения меньших концентраций примесей мы разработали более чувствительную методику определения примесей в сурьме с использованием дуги переменного тока с прерывателем.

Для обеих методик принят следующий способ приготовления эталонов: головной эталон готовится сплавлением сурьмы с металлами-примесями в токе водорода, остальные эталоны готовятся растиранием каждого предыдущего эталона с чистой сурьмой. Из полученных порошков прессованием на ручном масляном прессе в специальной пресс-форме под давлением 6000—7000 кг $см^{-2}$ получают цилиндрические электроды ф 6—8 мм.

Количественное определение примесей производится по относительным почернениям линии примеси и линии сурьмы.

Аналитические пары линий, интервалы определяемых концентраций и точность метода приведены в табл. 2.

Таблица 2

Аналитические пары линий, интервалы концентраций и точность определения примесей в металлической сурьме

Определяемый элемент	Аналитические линии (λ, Å)		Интервалы определяемых концентраций, %	Точность метода, %
	примеси	сурьмы		
Pb	2833,07	2851,10	0,001 ÷ 0,3	±3,8
Bi	3067,72	3232,52	0,0004 ÷ 0,3	±3,8
Cu	3247,55	3232,52	0,001 ÷ 0,3	±5,1
Ag	3280,67	3232,52	0,0004 ÷ 0,1	±4,3
As	2780,20	2851,1	0,003 ÷ 0,3	±3,9
Zn	3345,0	3232,52	0,001 ÷ 0,3	±3,8
Co	3405,12	3383,15	0,002 ÷ 0,5	±3,3
Ni	3619,39	3637,83	0,002 ÷ 0,5	±3,9
Mn	2794,82	2769,94	0,002 ÷ 0,5	±5,0
Sn	3175,02	3232,52	0,0004 ÷ 0,3	±3,9

Нами разработан также количественный спектральный метод определения тысячных долей процента натрия в сурьме после перевода ее в окись растворением в азотной кислоте и прокаливанием полученного осадка. Натрий определяется в дуговом спектре, получаемом при испарении окиси сурьмы из отверстия (ф 4 мм, глубина 8 мм) угольного электрода (анода) в пламя дуги постоянного тока.

Определение основывается на измерении разности почернения дублета натрия NaI 5889,95 и NaI 5895,92 Å и фона вблизи линий. Натрий определяется в интервалах концентраций 0,005 ÷ 1 %, с точностью ±10—12 %.

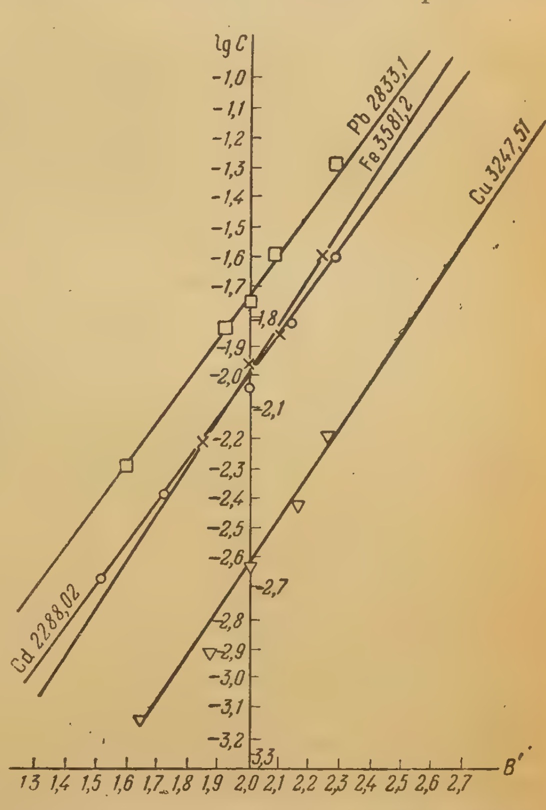
Цитированная литература

1. Солодовник С. М. и Русанов А. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, *6*, 635 (1945).

Б. П. ПАШЕВКИН

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd, Pb, Cu и Fe В ЦИНКЕ МАРОК Ц-В, Ц-О, Ц-1 МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ИНТЕРПОЛИРОВАНИЯ СО СМЕЩЕННЫМИ СПЕКТРАМИ

Ограниченность числа линий Cd, Pb, Cu и Fe, появляющихся в спектре цинка марок Ц-В, Ц-О, Ц-1, заставляет применять аналитические линии Fe 3581,2 — Cd 2288,02 Å, длины волн которых лежат в областях с различным коэффициентом контрастности и спектральной чувствительности фотопластинки. Это затрудняет применение методов с твердым градуировочным графиком и заставляет пользоваться методом трех эталонов, который при анализе единичных образцов не может претендовать на экспрессность. Бедность линиями спектра цинка и отсутствие в спектре цинка марок Ц-В, Ц-О, Ц-1 всех линий кадмия за исключением линии Cd 2288,02 Å заставляет при определении кадмия использовать самообращающуюся линию Zn 2138,56 Å как линию сравнения и фотометрировать одно из ее крыльев [1] или применять аналитические пары, линии которых лежат в областях с различной контрастностью фотопластинки (Cd 2288,02 — Zn 2712,5 Å и Cd 2288,02 — Zn 2670,53 Å [2]). Для анализа цинка нами применен способ смещения спектров [3], в котором фотометрирование на микрофотометре заменено визуальным фотометрическим интерполированием. Приводимый градуировочный график (см. рисунок) построен в координатах (B', $\lg C$). Здесь



Градуировочные графики для определения кадмия, свинца, меди и железа в цинке способом смещения спектров. Линия сравнения Zn 2670,53 Å

$$B' = B + (2{,}00 - A) = B - A + 2{,}00, \quad B = \frac{I_{\text{обр}}}{I_{\text{этал}}}, \quad A = \frac{I'_{\text{обр}}}{I'_{\text{этал}}},$$

где $I_{\text{обр}}$ и $I_{\text{этал}}$ — интенсивность аналитической линии в спектре образца и контрольного эталона, а $I'_{\text{обр}}$ и $I'_{\text{этал}}$ — интенсивность линии внутреннего стандарта (Zn) в спектрах анализируемого образца и контрольного эталона.

Спектры анализируемого образца и контрольного эталона, снятые с 9-ступенчатым ослабителем, располагаются на пластинке рядом, что позволяет производить визуальное определение величин A и B. Применение микрофотометра существенного повышения точности анализа не дает. Метод применим при почернениях, лежащих в области недодержек.

Методика требует тщательной градуировки ослабителя для различных длин волн.

Возбуждение спектра производилось генератором дуги переменного тока типа ПС-39 с дополнительной блокирующей емкостью в 12 μF. Условия возбуждения спектра не отличаются от применявшихся авторами [1] и [2].

Для определения величины B применялись аналитические линии: Fe 3581,2, Cu 3247,51, Pb 2833,1, Cd 2288,02 Å.

При анализе проб на все четыре элемента для определения величины *A* применялась линия сравнения Zn 2670,53 Å.

Точность метода характеризуется следующими данными параллельных спектральных определений (см. таблицу).

№ плавки	Fe, %		Cu, %		Pb, %		Cd, %	
	I опред.	II опред.	I опред.	II опред.	I опред.	II опред.	I опред.	II опред.
1	0,007	0,006	0,001	0,001	0,015	0,015	0,006	0,007
2	0,003	0,003	0,005	0,006	0,049	0,046	0,003	0,003
3	0,017	0,015	0,005	0,004	0,005	0,004	0,002	0,002
4	0,006	0,006	0,004	0,004	0,023	0,023	0,015	0,018
5	0,009	0,009	0,004	0,003	0,005	0,006	0,003	0,003
6	0,004	0,003	0,002	0,002	0,005	0,005	0,002	0,003
7	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003	0,004	0,005	0,005
8	0,003	0,004	0,002	0,002	0,005	0,006	0,005	0,004
9	0,005	0,004	0,003	0,002	0,004	0,004	0,006	0,006
10	0,004	0,005	0,001	0,002	0,005	0,005	0,007	0,008
11	0,005	0,005	0,002	0,002	0,004	0,004	0,005	0,005
12	0,005	0,005	0,002	0,002	0,005	0,005	0,005	0,006

Каждый из результатов получен как среднее из двух спектрограмм.

Цитированная литература

1. Неймарк Л. Э., Алексеева А. И., Завод. лабор., 16, 1511 (1950).
2. Брицке М. Э., Варшавская Л. И., Иванцов Л. М., Завод. лабор., 16, 1207 (1950).
3. Прокофьев В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. II, стр. 166.— ГИТТЛ, М.—Л., 1951.

К. С. ГАРГЕР, В. Д. УМНОВ и Г. Д. КРИВУЛЯ

ЕЩЕ О СПЕКТРЕ БЕССЕМЕРОВСКОГО ПЛАМЕНИ

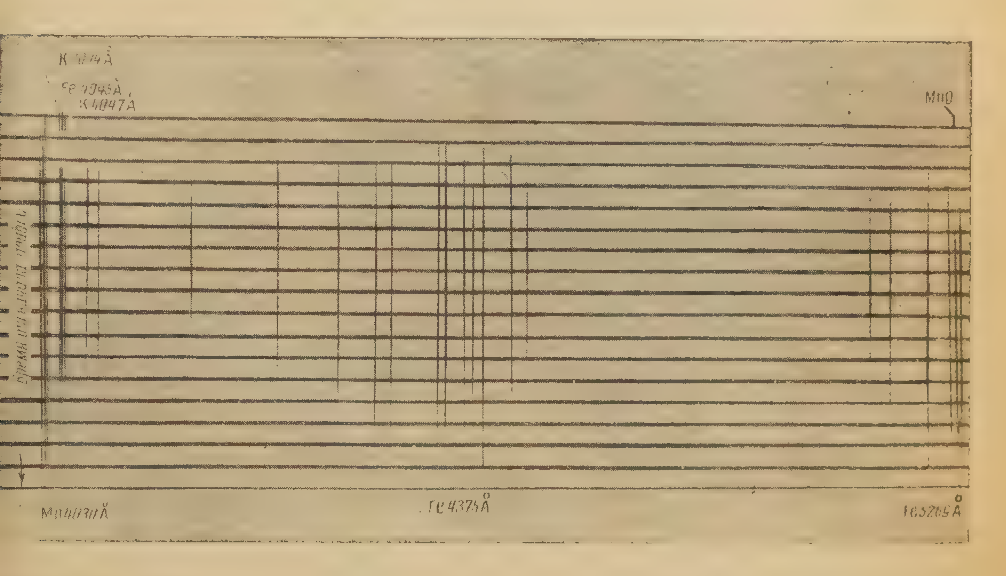
Ранее одним из нас была изучена область бессемеровского спектра 5000 ÷ 6750 Å [1]. Было показано, что во второй половине продувки в спектре преобладают полосы FeO и линии FeI. С этой точки зрения были объяснены результаты, полученные Черновым [2] и Глазером [3].

Ниже излагаются результаты исследования коротковолновой части видимого спектра. Для съемки спектрограмм мы использовали стилоскоп СЛ-3, снабженный гартмановской диафрагмой и новой усовершенствованной фотоприставкой, которая устанавливается вместо литой окулярной коробки стилоскопа и обеспечивает ступенчатую съемку спектрограмм по ходу плавки. Вертикальная подача имеет шариковый фиксатор. Спектр сравнения получался от Cu — Fe-дуги.

В диапазоне 3960 ÷ 5500 Å нами надежно определено 38 линий FeI с потенциалами возбуждения 2,4 ÷ 4,65 eV, а также линий Mn и K

(см. рисунок). Линии других элементов, зарегистрированные для томасовского процесса [4], не обнаружены.

Экспериментально установлена возможность использования некоторых фиолетовых линий железа для определения времени остановки плавки на повышенном содержании углерода, что находится в согласии с указаниями В. Е. Грум-Гржимайло [5]: например, линии 4482, 4143 и 4063 Å исчезают при содержании углерода 0,5—0,7 %, а линия 4375 Å исчезает, когда углерода в ванне 0,3 %.



Изменение в спектре бессемеровского пламени в процессе продувки. Скорость съемки два снимка в минуту. Пластинки изоорто. Фоторисунок

Наблюдающаяся последовательность появления линий по мере развития процесса, сопровождающегося ростом температуры: Na, Mn, Fe, K, Li, вместо ожидаемой последовательности K, Na, Li, Mn, Fe, а также большая интенсивность линий FeI и полос FeO подтверждают значительную роль хемилюминесценции в свечении пламени.

Мы пришли к выводу, что в конвертере происходит процесс дистилляции железа путем образования промежуточных летучих карбонильных соединений. Оказалось возможным уточнить схему их образования с учетом работы [6]. При отборе проб газа были обнаружены бурые хлопья, содержащие окислы железа и напоминающие описанное в [7] карбонильное железо. Аналогичные результаты получены также Б. Андреевым, который отмечает наличие осадков, содержащих окислы железа в трубках для отбора проб газа [8].

Одновременно со съемкой спектра нами производилась регистрация интегрального излучения в различных диапазонах длин волн. Было установлено, что кривые интенсивности ближней инфракрасной радиации ($\lambda = 0{,}8 \div 3\ \mu$) отличаются от кривых для сине-зеленого излучения ($0{,}4 \div 0{,}6\ \mu$) по характеру нарастания интенсивностей.

На этом основании мы сделали предположение, что разность фототоков селенового и серно-серебряного фотоэлементов должна закономерно изменяться по ходу плавки, поскольку один из них (селеновый фотоэлемент с зеленым фильтром) регистрирует преимущественно люминесцентное, а второй (ФЭСС с эбонитовым фильтром)— тепловое излучение факела. Эксперименты подтвердили это предположение.

Мы установили также, что разностный метод может быть использован для контроля бессемеровского процесса и имеет преимущества перед существующими фотоэлектрическими методами.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность Г. С. Ландсбергу и С. Л. Мандельштаму за интерес к работе и ценные указания.

Днепродзержинский
вечерний металлургический институт
им. Арсеничева

Цитированная литература

1. Гаргер К. С., ЖТФ, 22, *4*, 606 (1952).
2. «Д. К. Чернов и наука о металлах», Сборник — 1950.
3. Глазер Л., Stahl und Eisen, 1920, стр. 73.
4. Брекпот Б. и др., в сборнике «Проблемы современной металлургии», *3*, стр. 47—60.— ИЛ, М. 1953.
5. Грум-Гржимайло В. Е. Производство стали, стр. 93.— ГНТИ, М.— Л., 1931.
6. Кольмейер Е., Giesserei, 38, *4*, 73 (1951).
7. Митташ А., ZS. f. angew. Chem.; 41, *30*, 827 (1928).
8. Андреев Б., Сталь, 13, *2*, 129 (1953).

О. И. НИКИТИНА *

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В СТАЛИ

В связи с применением руд, содержащих мышьяк, для производства стали необходимо знать его содержание и распределение в стали. Разработанный нами ранее [1] и успешно примененный на металлургическом заводе метод определения мышьяка в стали не позволяет исследовать распределение As в малых объемах. Ниже описан метод исследования распределения мышьяка в литой и горячо деформированной стали. Испытаны два варианта метода определения As при малом разрушении анализируемой поверхности.

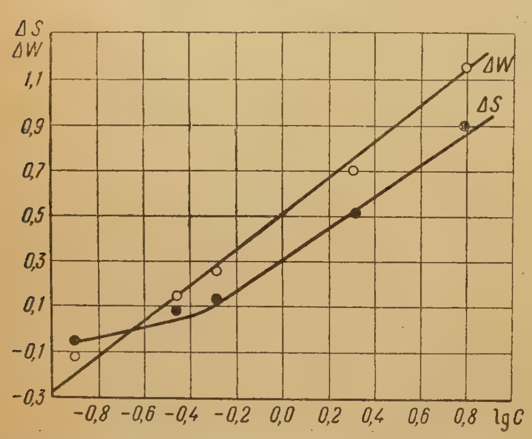


Рис. 1. Градуировочный график для анализа стали на содержание As в дуге переменного тока (ПС-39 с приставкой) по паре линий: AsI 2288,12— Fe 2289,03 Å

В первом варианте применяется генератор дуги переменного тока ПС-39 с приставкой при силе тока 1 А. Аналитическая пара линий: AsI 2288,12— Fe 2289,03 Å; используется подставной медный электрод. Спектральный прибор — ИСП-22. Освещение щели производится сфероцилиндрической линзой. Градуировочный график приведен на рис. 1.

Во втором варианте источником служит генератор ИГ-2 с емкостью 0,005 μF и индуктивностью 0,55 mH при силе тока в первичной цепи трансформатора 0,8 ÷ ÷1,0 А. Аналитическая пара линий: AsI 2288,12 — FeI 2287,63 Å. Подставной электрод — медный. Ограничение обыскриваемой поверхности производилось при помощи слюды. Градуировочный график для второго варианта приведен на рис. 2.

* В работе принимали участие М. Г. Скляр и Л. В. Альтман.

Первым объектом исследования служил продольный темплет слитка кипящей стали-3. Был произведен количественный анализ на мышьяк на разных горизонтальных уровнях темплета.

Анализ показал следующее:

1) Мышьяк в слитке кипящей стали распределяется неравномерно. В нижних уровнях темплета слитка у поверхности концентрация мышь-

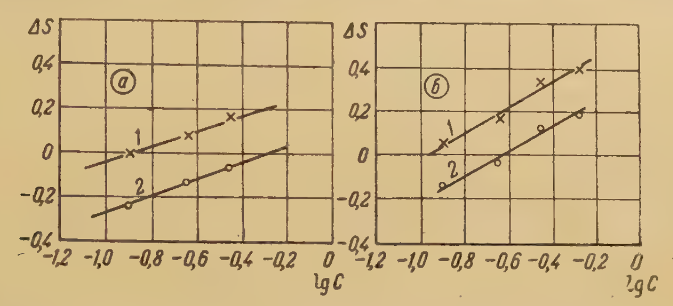


Рис. 2. Градуировочные графики для анализа стали на содержание As в искре (ИГ-2) по парам линий: AsI 2288,12—FeI2287,63 Å и AsI 2288,12—FeI 2287,24 Å: *а* — без ограничения обыскриваемой поверхности, *б* — с ограничением поверхности слюдой, *1* — по паре линий AsI 2288,12—Fe I 2287,63 Å, *2* — по паре линий As I 2288,12—Fe 2287,24 Å

яка ниже средней; на верхних уровнях концентрация мышьяка от поверхности к осевой зоне возрастает почти вдвое, а в отдельных точках — втрое.

2) Область повышенной концентрации мышьяка совпадает с областью ликвации серы (по серному отпечатку), что свидетельствует о сосредоточении мышьяка в общей ликвационной зоне примесей.

3) Вторым объектом служило поперечное сечение проката кипящей и спокойной стали-3. Анализировались поперечные темплеты прокатанной из стали-3 полосы.

Результаты количественного анализа показали, что: 1) в поперечных темплетах листа спокойной стали мышьяк распределяется практически равномерно, тогда как в поперечных темплетах листа кипящей стали содержание его в ликвационной зоне (по серному отпечатку) в два раза превышает его содержание в чистой зоне.

Далее было выяснено влияние увеличенного по сравнению со сталью-3 содержания углерода на распределение мышьяка. Работа проводилась на поперечных темплетах рельса. Результаты анализа показали довольно равномерное его распределение. Увеличение концентрации наблюдалось лишь в промежуточной области головной части рельса, в средней части стойки и подошвы рельса (в $1^1/_2$ раза по сравнению со средним). При отсутствии отчетливо выраженной ликвационной зоны (по серному отпечатку) для других элементов не наблюдается такого резкого изменения в содержании мяшьяка по сечению проката рельсового металла, как это найдено для мягкой кипящей стали.

Результаты изложенных выше экспериментов показали, что применение спектрального метода к исследованию макроликвации является простым и удобным методом.

В следующей части работы спектральный метод был применен для определения мышьяка в тонких слоях металла.

Из данных химического и спектрального методов анализа было известно, что на поверхности пробы, прошедшей горячую обработку, имеется повышенное содержание мышьяка. В связи с этим мы провели изучение проб в исходном состоянии и после длительного, но одинакового по времени отжига ее в вакууме и в воздушной (окислительной) среде; исследовались образцы из стали-3 и рельсовой стали.

В мягком и рельсовом металле в слое откалывающейся окалины были обнаружены следы мышьяка. В металле наибольшая концентрация мышьяка была сосредоточена на глубине в 20—25 μ ниже поверхности пробы. Концентрация спадала до среднего значения на глубине 50—70 μ.

Увеличение концентрации углерода в рельсовом металле до 0,7 % не изменяет характера распределения мышьяка в поверхностных слоях металла, однако задерживает скорость окисления и мешает сосредоточению мышьяка на поверхности. Увеличение концентрации мышьяка в поверхностном слое чистого металла определяется глубиной окисленного слоя и не зависит ни от способа производства стали, ни от его концентрации в металле. Значительное (5—10-кратное) повышение концентрации мышьяка в поверхностных слоях металла может служить причиной наблюдающихся поверхностных дефектов в стали.

Далее в работе было исследовано взаимное влияние углерода и мышьяка на их диффузию в пробах технически чистого железа с переменной концентрацией мышьяка (0,5 ÷ 2,6 %) и без него, а также в пробах технически чистого железа, малоуглеродистой и среднеуглеродистой стали. Было установлено, что увеличение концентрации мышьяка в стали уменьшает скорость диффузии углерода в сталь; увеличение углерода в стали уменьшает скорость диффузии мышьяка в сталь. Полученные результаты по диффузии согласуются с результатами исследования распределения мышьяка в поверхностном слое при окислении.

Украинский
научно-исследовательский институт
металлов

Цитированная литература

1. Никитина О. И., Завод. лабор., 13, 885 (1947).

Е. Ф. НИКИФОРОВА

МЕТОДИКА СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В СТАЛИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В литературе имелось только одно сообщение по спектральному анализу мышьяковистой стали [1], в котором предложена методика с применением визуального фотометрического интерполирования. В настоящей работе использован объективный метод фотометрирования.

Эталонами для проведения спектрального анализа служили образцы мышьяковистой стали, проанализированные химическим методом, а также спектральным методом при помощи синтетических растворов, приготовленных из безмышьяковистой стали с точными добавками титрованного раствора соли мышьяка.

Применялась аналитическая пара As 2349,84 — Fe 2350,39 Å.

Источником возбуждения спектра служил генератор дуги переменного тока ПС-39, при токе 9 А. Фотографирование спектров производилось на спектрографе ИСП-22 при расстоянии от источника света до щели прибора 17 см; экспозиция 20 сек. без предварительного обжига. Дуговой промежуток — 2 мм; подставной электрод — спектрально-чистый уголь, заточенный на усеченный конус с площадкой ϕ 2 мм. Пластинки диапозитивные, чувствительностью 0,5 по ГОСТ. Проявление и фиксирование пластинок — стандартные.

Фотометрирование производилось на микрофотометре МФ-2. Градуировочные графики строились по методу трех эталонов.

Спектры эталонов фотографировались три раза, спектры анализируемого образца — не менее четырех раз при малых размерах образца и более четырех раз при бо́льших размерах, причем анализ каждый раз производился в различных зонах поверхности образца с целью учета ликвации мышьяка. Результат анализа определялся по усредненным данным фотометрирования.

Точность анализа, проводимого по данной методике, проверялась сравнением с химическим анализом. Для интервала концентраций мышьяка 0,10 ÷ 0,30 % абсолютная ошибка составляла в среднем ±0,005 %.

Спектральный метод анализа позволил установить характер распределения мышьяка в стали, причем было установлено, что мышьяк распределяется неравномерно. Ликвация его, выраженная коэффициентом вариации — V ($V = \frac{\sigma}{x} \cdot 100$, где σ — среднее квадратическое отклонение, x — среднее арифметическое значение процентного содержания мышьяка в исследуемом образце), в поперечных разрезах листовой стали составила в среднем 10,9 %, в рельсовой стали и кузнечных заготовках — 9,5 %.

Была установлена связь между распределением мышьяка и серы путем сопоставления результатов зонального анализа на мышьяк и отпечатков на серу по Бауману. Результаты исследования показали, что мышьяк распределяется параллельно сере и скапливается на границах ликвационных зон. В качестве примера приводится баумановский отпечаток части поперечного разреза образца листовой кипящей стали с указанием содержания мышьяка в различных точках (рисунок, см. вклейку, стр. 192).

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
железнодорожного транспорта

Цитированная литература

1. Никитина О. И., Завод. лабор., 17, 885 (1947).

В. В. СУХОВАЛОВА

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА МЫШЬЯКА В ПРОСТЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

В лаборатории завода «Азовсталь» разработана спектрографическая методика анализа на мышьяк выплавляемых мартеновским цехом сталей в интервале концентраций 0,04 ÷ 0,18 %.

Подвергающиеся анализу пробы отбирались согласно требованиям ГОСТ 380-50 с обязательной последующей проковкой. Окончательная масса поковки, подлежавшая анализу, составляла 700 ÷ 800 г.

При наборе экспериментального материала по сопоставлению данных спектрального и химического анализов проб спектрально исследовались участки, в которых бралась стружка на химический анализ.

Возбуждение спектра проб производилось при помощи генератора дуги переменного тока типа ПС-39. Противоэлектродом служил прутковый медный электрод ф 8 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой ф 1—1,5 мм. Величина межэлектродного промежутка составляла 2,5 мм, рабочий ток 6 А.

Спектр проб фотографировался при помощи спектрографа ИСП-22, снабженного однолинзовым конденсором. Расстояние от источника до конденсорной линзы составляло 165 мм, до спектрографа — 860 мм.

Определение мышьяка производилось как по методу трех эталонов, так и по методу фотометрического интерполирования. В последнем случае щель освещалась через 9-ступенчатый ослабитель.

В качестве аналитической пары были выбраны AsI 2288,12 — FeI 2291,6Å; линия мышьяка обладает необходимой абсолютной и хорошей концентрационной чувствительностью и в спектре заводских проб при выбранных электрических параметрах разряда свободна от наложения. Использовались фотопластинки спектральные, тип I.

Кривые распределения отклонений ошибок результатов методов спектрального анализа от результатов химического анализа: *1* — метода трех эталонов (из 230 измерений), *2* — метода фотометрического интерполирования (из 965 измерений)

Длительные лабораторные испытания методики показали, что она имеет существенные преимущества перед химическим методом определения мышьяка в отношении скорости анализа. При работе по методу фотометрического интерполирования достигается пяти-семикратное ускорение определения по сравнению с химическим.

В отношении точности анализа методика удовлетворяет требованиям ГОСТ 2604-44-1950. Значение средней относительной ошибки, вычисленной по материалам шестидесяти независимых определений, составляет ±9,1 %.

На рисунке приведены кривые распределения ошибок, характеризующие расхождение между одиночными результатами спектрального и химического анализов ряда проб (отложены по оси абсцисс). При этом концентрации мышьяка, вычисленные по данным химического анализа, принимались за истинные.

Предлагаемая методика пригодна также для определения мышьяка в малолегированных сталях с содержанием хрома, никеля и меди до 1 %.

Завод „Азовсталь“

Н. В. АСТАФЬЕВ, Р. С. РУБИНОВИЧ и С. А. ЯКОВЛЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ, ВАНАДИЯ, ХРОМА И МЕДИ В ГЛИНАХ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

При изучении осадочных пород возникла необходимость получать количественные данные о содержании в образцах никеля, ванадия, хрома и меди. Ниже описаны условия, которые обеспечили быстрое и достаточно точное спектральное определение этих элементов в глинах в пределах концентраций 0,002 ÷ 0,050 %.

В качестве источника возбуждения применялась угольная дуга постоянного тока с питанием от выпрямителя ВАР-24 (рабочее напряжение 180 V) при силе тока в 6,5 А.

Проба закладывалась в углубление в нижнем угольном электроде, служившем катодом, ϕ 3 мм и глубиной 2 мм, при ϕ электрода 4,2 мм. Длина межэлектродного промежутка (2,5 мм) поддерживалась постоянной в течение времени экспозиции. Контроль за правильным положением электродов производился по изображению их раскаленных концов на экране.

Спектры фотографировались при помощи спектрографа ИСП-22 на диапозитивных фотопластинках чувствительностью 0,25 по ГОСТ: на одну пластинку помещалось 54 спектра. Ширина щели спектрографа 0,01 мм. Освещение щели производилось однолинзовым конденсором. Для уменьшения фона свет от раскаленных концов электродов убирался



Серный отпечаток по Бауману с поперечного разреза части образца листовой кипящей стали

№ точки	As, %
1	0,171
2	0,181
3	0,254
4	0,292
5	0,197
6	0,246
7	0,240
8	0,184
9	0,191
10	0,191

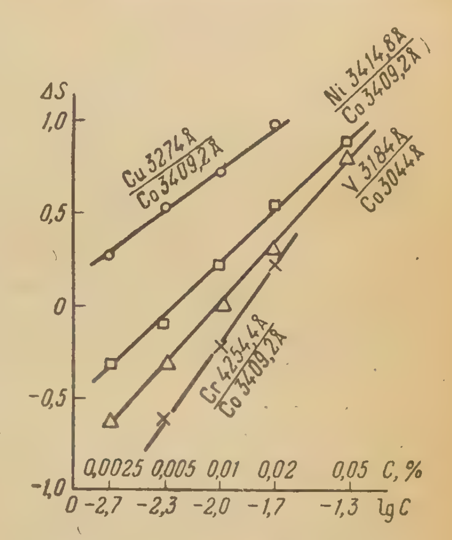
при помощи диафрагмы. Линии фотометрировались на микрофотометре. Для проведения анализа использовался метод трех эталонов при полном сжигании проб и эталонов (время экспозиции 3 мин 15 сек).

Эталоны готовились на основе, полученной смешением химически чистых реактивов в такой пропорции, чтобы состав смеси отвечал среднему химическому составу образцов — глин.

Анализируемые элементы вводились в основу в виде окисей: Ni_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3, CuO.

Для построения графиков использовались следующие эталоны с содержанием анализируемых элементов: 0,0025, 0,0050, 0,010, 0,020, 0,050 %.

В качестве элемента сравнения применялся кобальт, который вводился в эталоны и пробы в виде раствора уксуснокислого кобальта с таким расчетом, чтобы его концентрация составляла 0,06 % от веса пробы. Градуировочные графики строились в координатах (ΔS, $\lg C$). Использовались следующие пары линий: V 3183,98— Co 3044,01 Å, Ni 3414,77— Co 3409,18 Å, Ni 3050,82— Co 3044,01 Å, Cr 4254,35—Co 3409,18 Å, Cu 3273,96 — Co 3409,18 Å.



Градуировочные графики для определения содержания V, Ni, Cr и Cu в глинах по методу трех эталонов

В исследовавшихся образцах содержание кобальта обычно не превышало 0,006 %. При таких концентрациях линии кобальта, использовавшиеся для сравнения, не появлялись. Наложение линии Co 3414,74 на линию Ni 3414,77 Å не представляло опасности, так как при концентрации кобальта 0,06—0,08 % эта линия, как было установлено нами, не появляется. На рисунке представлены градуировочные графики.

Средние относительные вероятные ошибки определения, подсчитанные по 50 результатам анализа одного образца, для никеля, ванадия, хрома и меди равны соответственно ±8, ±9, ±8, ±11 %.

Для проверки возможности анализа по искусственно приготовленным эталонам был произведен спектральный анализ типичных образцов глин на V и Ni методом добавок. Результаты анализа, полученные по методу добавок и по эталонам, сошлись в пределах погрешности определений.

Опыты по обнаружению влияния железа, натрия, кальция на интенсивность линий ванадия, никеля, хрома, меди и кобальта показали, что при изменении содержания в основе Fe от 2 до 7 %, Na от 2 до 6 % и Ca от 2 до 7% абсолютные и относительные почернения линий анализируемых элементов не меняются. При содержании Ca в основе и пробах свыше 10 % наблюдалось возрастание фона и ослабление интенсивности аналитических линий ванадия, никеля, меди и кобальта. Градуировочные графики, построенные по эталонам с большим содержанием кальция, имели очень малый угол наклона. Вследствие наличия такого влияния анализа образцов с повышенным содержанием кальция мы не производили. Такие образцы всегда легко отличить как по спектрам, так и по характеру их горения в дуге.

По описанной выше методике в нашей лаборатории уже более года производится массовый анализ образцов глин. Результаты анализа успешно используются геологами в научно-методических целях.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, Т. Ф. БОРОВИК-РОМАНОВА и В. В. КОРОЛЕВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГЛИН НА ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

В настоящей работе описывается спектральная методика количественного определения содержания окисей Si, Al, Ca, Fe и Mg в глинах различного геологического возраста. Пределы изменения содержания окислов: SiO_2 30 ÷ 75 %, Al_2O_3 6 ÷ 35 %, MgO 1 ÷ 15 %, Fe_2O_3 1 ÷ 20%, CaO — 0,5 ÷ 30 %. Для сведения к минимуму влияния третьих компонентов задача решалась методом разбавления. В качестве разбавителя и стабилизирующей основы были использованы CuO и угольный порошок. Оптимальное соотношение компонентов смеси находилось экспериментально. Практически соотношение между образцом, окисью меди и угольным порошком в анализируемой смеси было выбрано равным 1 : 39 : 80. Для удаления воды образцы предварительно высушивались при 105—110° С. После этого смесь тщательно перетиралась в агатовой ступке и в количестве 30 мг помещалась в кратер положительного электрода дуги постоянного тока. Для предохранения пробы от разбрызгивания она сверху засыпалась небольшим количеством угольного порошка. Размеры кратера в нижнем электроде — 3,5 × 4 мм. Верхним электродом служил угольный стержень, заточенный на конус. Источник возбуждения — дуга постоянного тока (I = 10 A, U = 250 V). Экспозиция — 60 сек. В течение этого времени наблюдается равномерное поступление элементов в дугу. В качестве аналитических использовались следующие линии: Si — 2514,3, Al — 3082,2, Ca — 4226,7 и 3179,3, Mg — 2779,8 и 2802,7, Fe — 2599,6 Å. Линиями сравнения служили три линии меди — 4275,1, 3073,8 и 2441,6 Å. Центральная часть дуги проектировалась при помощи трехлинзового конденсора через диафрагму на щель спектрографа Q-24. Пластинки — «диапозитивные», чувствительностью 0,5 по ГОСТ; проявитель — Д-19. При построении градуировочных графиков в качестве эталонов использовались образцы глин, состав которых был тщательно определен химически. Графики строились в координатах (ΔS, $\lg C$). Средняя арифметическая ошибка определения не превосходила 6 % (1,4 % для Al_2O_3, 2,5 % для окислов Fe, 4,3 % для CaO, 4,5% для SiO_2 и 5,8 % для MgO). Было выяснено отсутствие влияния анализируемых элементов друг на друга. Для проверки метода мы проанализировали 35 образцов глин, состав которых параллельно был определен химически. Данные спектрального и химического определений согласуются с точностью 4—6 %. В настоящее время проводится работа, имеющая целью расширить число анализируемых спектральным методом элементов, в первую очередь за счет включения K и Na.

Институт
геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

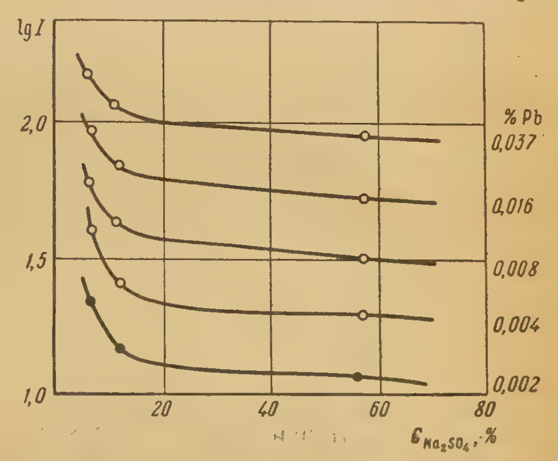
Э. В. ГУСЯЦКАЯ и Л. Г. ЛОГИНОВА

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Исследование природных вод на широкий круг микроэлементов, концентрация которых часто не превышает $10^{-5} \div 10^{-7}$%, сравнительно просто может быть выполнено методами спектрального анализа сухих остатков вод, подкисленных серной кислотой. В этом случае сухие остатки в основном состоят из сернокислых солей кальция, магния,

щелочных элементов и в некоторых случаях железа. Испарение солей этого состава из канала угольной дуги сопровождается достаточно ярко выраженным фракционированным поступлением микроэлементов в облако дуги в соответствии с установленным нами для этих солей рядом летучести элементов: Cd, Zn, Sb, Pb, Bi, Mo, Na, Sn, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ti, Zr, Mo, W.

При испарении 10—20 мг сухого остатка из анода угольной дуги и использовании фракционированного испарения для разделения спектров элементов достигается следующая, достаточно высокая, чувствительность определения микроэлементов: Fe—$1\cdot10^{-3}$, Mn—$3\cdot10^{-4}$, Cr—$3\cdot10^{-3}$, Cu—$\cdot10^{-4}$, Ni—$1\cdot10^{-3}$, Ti—$1\cdot10^{-3}$, Mo—$3\cdot10^{-4}$, Pb—$1\cdot10^{-3}$, Co—$\cdot10^{-3}$, V—$1\cdot10^{-3}$, W—$3\cdot10^{-3}$, Ag—$3\cdot10^{-4}$, Sb—$3\cdot10^{-3}$, Zn—$\cdot10^{-2}$, Ge—$1\cdot10^{-3}$, Mg—$\cdot10^{-3}$, Bi—$1\cdot10^{-3}$, Cd—$3\cdot10^{-3}$, Ga—$1\cdot10^{-3}$, Ca—$5\cdot10^{-2}$, As—$\cdot10^{-1}$, Sn—$1\cdot10^{-3}$, Be—$3\cdot10^{-3}$, Ba—$3\cdot10^{-4}$.



Зависимость интенсивности линии Pb 2833,1 Å от содержания Na_2SO_4 в пробе для разных содержаний Pb

При фотографировании на одной пластинке со спектрами проб спектров эталонных порошков смесей сернокислых солей кальция, магния, натрия, калия и железа и сопоставлении на глаз почернения аналитических линий можно осуществлять быстрые ориентировочные определения микроэлементов в сухих остатках в интервалах содержания 0,001÷0,003 %, 0,03÷0,01 %.

Измерение абсолютной и относительной интенсивностей линий при помощи микрофотометра показало, что основным затруднением на пути более точного определения содержания микроэлементов является влияние «третьих элементов»— кальция, магния и, особенно, натрия, концентрация которых в анализируемых пробах сухих остатков не остается постоянной. Изменение содержания этих элементов в пробе, как правило, приводит к изменению не только абсолютной, но также и относительной интенсивностей линий, что вызывает сдвиги градуировочных графиков, и, следовательно, и появление систематических ошибок.

Влияние сернокислых солей щелочных металлов особенно сильно проявляется при малых, не превышающих 10—15 %, содержаниях этих солей в пробе.

Как видно из приведенных на рисунке кривых, повышение концентрации Na_2SO_4 выше 30 % оказывает сравнительно небольшое влияние на интенсивность линии PbI 2833,1 Å. Это открывает путь к устранению влияния возможного изменения состава пробы разбавлением ее сернокислым натрием в соотношении 1 : 1.

В этом случае наблюдается совмещение градуировочных графиков и малая зависимость результатов анализа от состава сухих остатков при содержании в них железа не выше 5 % (обычная концентрация железа в природных водах).

Наилучшие результаты получаются при испарении 25 мг пробы из углубления угольного электрода (ф 3 мм, глубина 4 мм) дуги переменного тока (8 A, 220 V).

Фотографирование спектра производилось в первые 20 сек после зажигания дуги. Соблюдение стандартных условий получения спектров дает возможность определения свинца по абсолютной интенсивности

линии PbI 2833,1 Å. Методика дает возможность определения 0,001 ÷ ÷ 0,04 % Pb в сухих остатках с вероятной ошибкой ±12 %.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
гидрогеологии и инженерной геологии
«Всегингео»

Т. Ф. БОРОВИК-РОМАНОВА, В. В. КОРОЛЕВ, Ю. И. КУЦЕНКО
и М. М. ФАРАФОНОВ

НЕКОТОРЫЕ ПРИЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННОЙ ДУГИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА ДЛЯ АНАЛИЗА ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Настоящее сообщение посвящено описанию методики спектрального анализа природных вод. Содержание микроэлементов в водах морей, рек озер, источников было предметом многих исследований. Результаты этих исследований дали возможность решить ряд геохимических вопросов, например о происхождении изучаемых вод, о путях миграции изучаемых элементов и другие [1, 2].

Наша задача состояла в разработке метода спектрального определения стронция и лития в ряде природных вод. Содержание стронция в изучаемых водах изменяется в пределах $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$ %, содержание лития—в пределах $1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-4}$ %. Разработанный нами спектральный метод является развитием метода [3], предложенного С. А. Боровиком и одним из авторов настоящей статьи.

В качестве источника возбуждения использовалась активизированная дуга переменного тока (генератор ПС-39 при напряжении 120 V и силе тока ~2 А). Раствор вводился в пламя при помощи фульгуратора, описание которого приведено в [3]. Конструкция электрода была несколько изменена: электрод делался более длинным (4 см) и выступал внизу из сосудика, что давало возможность зажимать его в держателе штатива. Верхним электродом служил угольный стержень ф 6 мм, заточенный на клин, без прорези. Спектрограммы снимались на трехпризменном стеклянном спектрографе ИСП-51 с камерой F=270 мм. Ширина щели спектрографа 0,02 мм, длина дугового промежутка — 4 мм. Перед щелью ставился двухступенчатый ослабитель, ослаблявший интенсивность спектра в три раза. Экспозиция — 2 мин. Для установления устойчивого режима подачи раствора предварительно, при закрытой щели спектрографа, дуга горела в течение 1 мин.

Исследуемые воды большей частью были близки по качественному составу их сухого остатка, но отличались концентрацией примесей. Путем разбавления или выпаривания изучаемые воды приводились к одинаковой общей концентрации солей, равной 0,015 г$\,$см$^{-3}$. Стандартные растворы были близки по составу и концентрации к испытуемым растворам, в них вводились соответствующие количества $SrCl_2$ и LiCl (содержание стронция в эталонах изменялось в пределах $7{,}1 \cdot 10^{-5} \div 6{,}3 \cdot 10^{-3}$ %, а лития — $4{,}9 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-6}$ %).

Для анализа использовались линии Sr 4607,331 и Li 6707,844 Å. К эталонам и исследуемым образцам добавлялся в отношении 2 : полуторапроцентный раствор азотнокислого цезия. Линиями сравнения служили линии цезия 4593,177 и 6723,279 Å.

Кассета заряжалась одновременно панхроматической пластинкой чувствительностью 1200 Х. и Д. (для определения лития) и изоортохр

ковой пластинкой чувствительностью 2 по ГОСТ (для определения стронция). Градуировочные графики строились в координатах (ΔS, $\lg C$). Пределы определяемых концентраций лития $2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ %, стронция $2{,}3 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-3}$ %. Чувствительность метода определения стронция $1 \cdot 10^{-5}$ %, определения лития $3 \cdot 10^{-6}$% при использовании панхроматических пластинок 1200 Х. и Д. и $9 \cdot 10^{-7}$ % при работе с пластинками 1900 Х. и Д. Относительная погрешность метода оценивается нами в ±6—8 %.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Цитированная литература

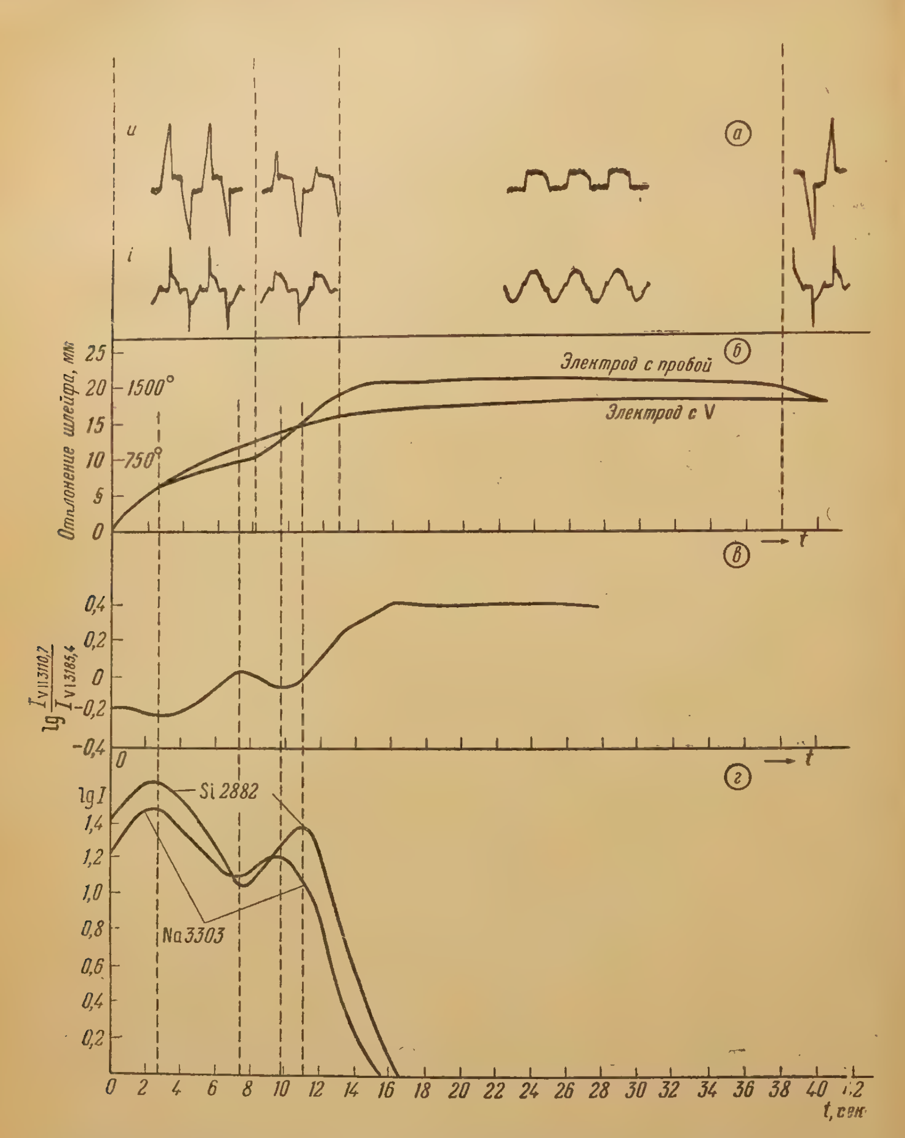
1. Виноградов А. П., УХ, **13**, *1*, 3 (1944).
2. Виноградов А. П., Труды Биогеохимической лаборатории, т. 9, стр. 5. — Изд. АН СССР, М. — Л., 1949.
3. Боровик С. А. и Боровик-Романова Т. Ф., ДАН СССР, **73**, *4*, 683 (1950); Изв. АН СССР, Серия физич., **14**, *5*, 665 (1950).

Х. И. ЗИЛЬБЕРШТЕЙН

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

В работе была исследована зависимость интенсивности спектра шести различных по потенциалу ионизации и летучести элементов (Zn, Be, Si, Bi, Mn, La) от места нахождения сухого остатка анализируемого раствора в угольных электродах дуги переменного тока. Применялись три варианта: 1) сухой остаток находился в толстом слое незащищенного угля, 2) на торцовой поверхности угольного электрода, предварительно обработанного полистиролом, 3) в тонком торцовом слое угольного электрода [1]. Место нахождения пробы в электродах устанавливалось рентгеновским просвечиванием. Для сильно разбавленного раствора интенсивность аналитических линий возрастает в 2—9 раз при переходе от первого варианта ко второму; при этом наибольший выигрыш наблюдается для искровых линий и дуговых линий с большой энергией нижнего уровня. Для концентрированного раствора, содержащего кроме указанных шести элементов много алюминия, получается значительный сухой остаток. В этом случае при переходе от первого варианта закрепления пробы ко второму интенсивность аналитических линий Zn, Si, Bi, Mn и La возрастает мало, а интенсивность линий Be и Al падает. Разработанный нами [1] способ закрепления сухого остатка в тонком торцовом слое угольного электрода обеспечивает увеличение интенсивности всех аналитических линий в 2—6 раз по сравнению с первым вариантом как для разбавленных, так и для концентрированных растворов. Дальнейшее увеличение интенсивности линий достигается понижением температуры дуги путем введения в разряд Na (0,3 мг на обоих электродах). Суммарное увеличение интенсивности, достигнутое введением Na и заменой первого варианта закрепления пробы третьим, характеризуется следующими цифрами: ZnI 3345 — в 15 раз, BeI 2348,7 — в 5 раз, SiI 2881,6 — в 8 раз, BiI 3067,7 — в 12 раз, Mn 2801,1 — в 23 раза, LaII 3337,5Å — в 35 раз. При этом в 2—3 раза уменьшаются ошибки количественных определений. По данным определений 26 элементов, разработанный метод обладает абсолютной и концентрационной чувствительностью, равной, а в ряде случаев превосходящей чувствительность других методов. Так, например, абсолютная чувствитель-

ность обнаружения вещества, закрепленного на электроде, равна: Be — $8 \cdot 10^{-11}$ г, Zn — $4 \cdot 10^{-8}$ г, Sb — $5 \cdot 10^{-8}$ г, Cr, La и Co — $5 \cdot 10^{-9}$ г, Ag — $4 \cdot 10^{-10}$ г, Zr и Pd — $1 \cdot 10^{-8}$ г. Исследование показало, что присутствие больших количеств Al (превосходящих содержание определяемых



Временная развертка процесса выгорания в дуге переменного тока Si и Na, закрепленных в тонком торцовом слое угольного электрода: *а* — электрический режим дуги, *б* — температура электрода (1 мм~75°), *в* — качественная характеристика изменений температуры разряда, *г* — изменение интенсивности линий Si и Na

элементов в 20 ÷ 10 000 раз) в большинстве случаев не влияет на результаты количественных определений очень малых содержаний Zn, Be Si, Bi, Mn и La. Не наблюдалось также влияния анионов.

Нами был исследован также процесс выгорания сухих остатков натриево-силикатного и некоторых других растворов в дуге переменного тока при указанных выше вариантах закрепления пробы. С этой целью снималась временна́я развертка спектра пробы и спектра ванадия, в не больших количествах введенного во второй электрод, не содержащи

пробы. Линии VI 3185,4 и VII 3110,7 Å использовались для качественной оценки температуры разряда. Одновременно производилась осциллографическая запись температуры электрода (с пробой), измерявшейся при помощи Pt|PtRh-термопары на расстоянии 2 мм от торца электрода, и запись вольтамперной характеристики дуги. Полученные синхронизированные картины указывают на отсутствие заметного эффекта фракционированного испарения пробы, особенно для третьего способа закрепления сухого остатка (см. рисунок). Это обстоятельство, а также высокая температура торцового слоя электрода и стабилизация температуры дуги натрием объясняют высокую чувствительность и отсутствие взаимных влияний элементов при использовании разработанного нами метода анализа. Особенности изменения интенсивности линий Si и Na во время выгорания сухого остатка при разных вариантах закрепления его в электроде находятся в связи с термическими эффектами на электродах, с глубиной залегания пробы в угле и с изменениями электрического режима дуги. Некоторую роль играют также явления электрического переноса материала пробы.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Зильберштейн Х. И., Завод. лабор., 19, *4*, 443 (1953); Зильберштейн Х. И. и Никитина О. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 295 (1954).

О. Н. НИКИТИНА

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КВАРЦЕ И ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Нами разработан чувствительный метод спектрального определения Fe, Co, Mn, Ni, Ti и Cr в песке, кварце и других видах кремнезема. Работа проводилась на кварцевом спектрографе ИСП-22 с трехлинзовым конденсором (ширина щели 0,01 мм). Спектры фотографировались на диапозитивных пластинках чувствительностью 3° по Х. и Д. Проба помещалась в канал угольного электрода (анода) дуги постоянного тока. Сила тока — 10 А, межэлектродный промежуток — 2 мм. С целью очистки угольные электроды перед набивкой пробы обжигались в течение 5—10 сек в дуге при силе тока 25—27 А.

Фотографирование спектров пробы на движущуюся пластинку показало, что выгорание примесей и основного вещества пробы имеет одинаковый характер и заканчивается почти одновременно. Поэтому был применен метод полного сжигания пробы с использованием основного элемента — кремния — в качестве внутреннего стандарта.

Эталоны приготавливались смачиванием «чистого» кремнезема растворами солей определяемых элементов с последующим прокаливанием порошков при 1100° С. «Химически чистая» кремнекислота, горный хрусталь и кварц не могли служить чистой основой, так как содержали большие количества примесей. Свободный от всех примесей (за исключением следов титана) кремнезем был получен гидролизом дистиллированного четыреххлористого кремния.

Были разработаны следующие два варианта методики анализа:

а) Для достижения высокой чувствительности определения примесей (0,0001 %) сжигается около 100 мг пробы. При этом в области 2400 ÷ ÷ 4200 Å появляется значительный по интенсивности линейчато-поло-

сатый спектр молекул SiO и CN, накладывающийся на аналитические линии определяемых элементов. Количественные определения велись с учетом интенсивности фона, что осуществлялось следующим способом. В спектре «чистого» кремнезема фотометрировался фон на участке, где происходит наложение данной аналитической линии. Вблизи этого участка спектра отыскивались участки фона той же интенсивности. В рабочих спектрах использовались данные фотометрирования найденных таким путем участков равноинтенсивного фона. Абсолютная чувствительность методики составляет 10^{-7} г элемента, введенного в угольный электрод. Градуировочные графики строились в координатах

$$\left(\lg\frac{I_{\text{л+ф}}-I_{\text{ф}}}{I_{\text{Si}}},\quad \lg C\right).$$

Графики оказались прямолинейными в широких пределах концентраций — 0,0003 ÷ 0,1 %.

б) Для определения содержаний примесей, превышающих 0,001 %, использовалось меньшее количество пробы (20 мг), что освобождало спектрограмму от полос SiO. Оптимальные размеры канала в угле (ϕ 2,5 мм, глубина 3 мм, толщина стенок 0,3 мм), изготовлявшегося при помощи специального приспособления, обеспечивали ослабление полос CN и одновременное сгорание пробы и стенок канала.

В этом случае градуировочные графики строились по относительным интенсивностям аналитических линий без учета фона.

Сходимость результатов спектрального и колориметрического определений проверялась по железу и дала удовлетворительные результаты.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

С. С. ГЕЙРО

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПО РАЗРЕЗУ ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩИ ДЕВОНСКОГО И КАМЕННОУГОЛЬНОГО ВОЗРАСТА ТРОИЦКО-ПЕЧОРСКОГО РАЙОНА КОМИ АССР

При разведке месторождений полезных ископаемых, связанных с осадочными толщами, важным фактором является изучение палеогеографической обстановки образования осадка и дальнейших его геохимических изменений. Для этого в распоряжении геолога имеются образцы пород, образовавшихся в определенные геологические эпохи, отобранные с различной глубины из скважин или поверхностных обнажений.

Проведение спектрального кароттажа требует осуществления массовых количественных определений в образцах одновременно большого числа элементов при различном составе исследуемых проб.

Объектом наших исследований служили разрезы двух опорных скважин № 1 Зеленец и № 1 Нижняя Омра, вскрывших осадочную толщу девонского и каменноугольного возрастов мощностью до 2000 м. Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-22, с трехлинзовым конденсором. Навеска породы сжигалась в угольных электродах активизированной дуги переменного тока при силе тока 10 А и экспозиции 50 сек.

В образцах были обнаружены: Fe, Ca, Mg, Si, Al, B, Na, Mn, Ba, Sr, Ti, Cr, V, Ni, K, Cu, Be, Zr, Pb, Sn, Mo, Co, Cd, Zn. Для группы микроэлементов прослежено поведение отдельных элементов по разрезу. Наиболее распространенными из микроэлементов являются Mn и Sr,

далее идут Na, Ba, Ti, Cu. Дальнейшее увеличение числа элементов в образце происходит за счет K, V, Cr, Ni, причем V, Cr, Ni присутствуют вместе, как правило, лишь в тех образцах, где есть K. Be был обнаружен только в сталиногорском горизонте, представленном песчано-глинистыми отложениями с прослойками углефицированной органики. В других отложениях он не встречался.

Обращает внимание связь микрокомплекса не только с возрастом образцов, но и с их минералогическим составом — комплекс микроэлементов возрастает с повышением глинистости образца. При этом образцам с большим числом элементов соответствуют наибольшие их концентрации, уменьшение же числа микрокомпонентов сопровождается понижением концентраций присутствующих элементов.

Комплекс микрокомпонентов изменяется по разрезу не беспорядочно. Результаты исследования, нанесенные на стратиграфическую колонку, позволяют выделить зоны, отличающиеся по качественному и количественному содержанию микрокомпонентов; эти зоны соответствуют различным по продолжительности геологическим эпохам, границы зон совпадают в большинстве случаев с выделяемыми стратиграфическими границами.

Сравнение полученных результатов для обеих скважин, отстоящих друг от друга на расстоянии 50 км, говорит о том, что: 1) основной комплекс микрокомпонентов для обеих скважин одинаков, 2) выделяемые для Нижней Омры зоны напоминают аналогичные для Зеленца по характеру комплекса и по последовательности зон, 3) одноименные стратиграфические горизонты попадают в однотипные зоны.

Таким образом изучение соотношения микрокомпонентов в разрезе позволяет использовать данные спектрального анализа для более углубленного изучения фаций; наличие отдельных элементов и изменения их количественного содержания по разрезу позволяют коррелировать разрезы.

Изменение комплекса микрокомпонентов по разрезу в целом указывает, что геохимическая обстановка за весь период накопления осадка не остается неизменной, в изменениях характера микрокомплекса наблюдается цикличность.

Ухтинский комбинат

А. А. ГЕЙРО

О ПРИМЕНЕНИИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В НЕФТЯНОЙ ГЕОЛОГИИ

При разведке нефтеносного района для выявления промышленных скоплений нефти и газа геологу необходимо иметь возможность сопоставлять между собой нефти и битумы, встречаемые при бурении в разрезе осадочной толщи. Спектральный анализ дает возможность решить эту задачу путем определения в нефтях и битумах металлопорфиринов и других природных красителей, а также зольных элементов.

Были исследованы 53 пробы нефтей и 40 образцов битуминозных пород одного из нефтеносных районов.

Во всех исследованных нефтях девонского возраста обнаружен ванадиевый металлопорфирин в количестве 2 ÷ 100 μг на 1 г нефти. В нефти из песчаников нижнего карбона наряду с большим содержанием ванадиевого порфирина обнаружены также следы никелевого порфирина. Опре-

деление ванадиевого порфирина в спиртовых вытяжках из нефтей производилось по полосе поглощения 572 mμ, никелевого — по полосе 550 mμ, остальные полосы были затемнены поглощением других окрашенных веществ, извлекаемых из нефти вместе с порфиринами. Кроме полосы поглощения 572 mμ наблюдается полоса поглощения с максимумом около 630 mμ. Природа красителей, вызывающих эту полосу, еще не установлена.

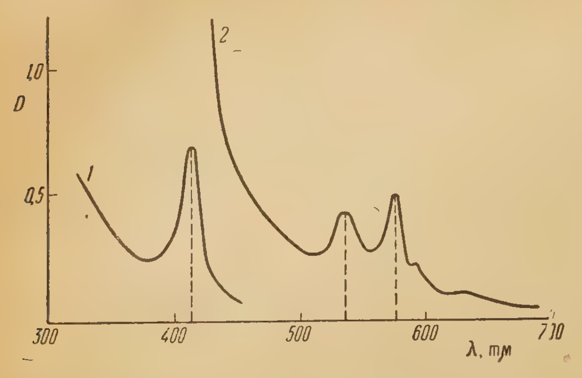


Рис. 1. Спектр поглощения ванадиевого порфирина, обнаруженного в хлороформенных экстрактах из битуминозных пород

Для количественных определений металлопорфиринов по спектрам вытяжек надо отделить их поглощение от поглощения остальных окрашивающих веществ. Установлено, что оптическая плотность металлопорфиринов, измеренная по высоте максимумов полос над кривой поглощения затемняющих компонентов, линейно зависит от концентрации порфиринов в вытяжке, что позволяет вести количественные определения по закону Бугера-Бера.

Проведенные исследования позволили установить, что в пределах одного и того же месторождения количественное содержание металлопорфиринов, а в особенности соотношение между количествами металлопорфиринов и красителей с полосой поглощения 630 mμ являются характерными для нефтей одного и того же пласта.

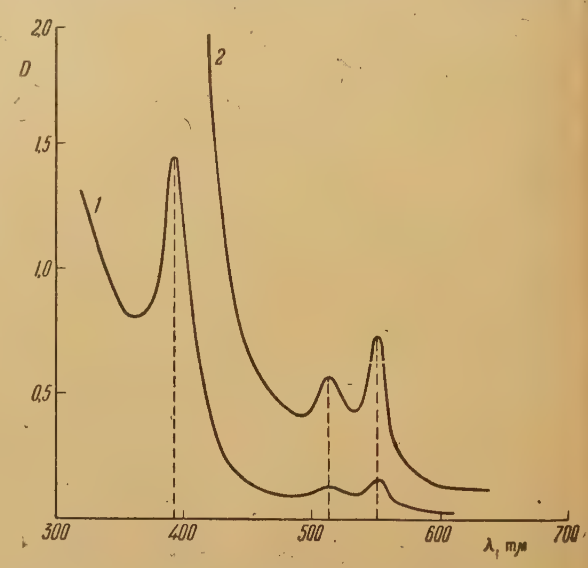


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для никелевого порфирина

Распределение металлопорфиринов в битумах девона было изучено по разрезам трех скважин. В хлороформенных экстрактах из битуминозных пород обнаружены: ванадиевый порфирин с полосами поглощения 410, 534 и 575 mμ (рис. 1) и никелевый порфирин с полосами поглощения 394—395, 508—516, 552 mμ (рис. 2). Было измерено соотношение между оптическими плотностями этих полос: для ванадиевого порфирина $\frac{D_{410}}{D_{575}} = 16$, для никелевого $\frac{D_{395}}{D_{552}} = 9$. Все исследования спектров поглощения выполнены на спектрофотометре СФ-4.

Сопоставление распределения металлопорфиринов по разрезам скважин показало, что в битумах доманика количественно резко преобладает никелевый металлопорфирин, а в мендымских и саргаевских слоях — ванадиевый. На стратиграфических границах доманика и мендымских слоев

и доманика и саргаевских слоев происходит смена преобладающего металлопорфирина.

Различие типов металлопорфиринов в нефтях продуктивной части разреза девона и битумах доманиковой фации (ванадиевый в нефтях, никелевый в доманике) является подтверждением взгляда ухтинских геологов о самостоятельном развитии битум-содержащей доманиковой фации. Таким образом, впервые проведенное исследование количественного распределения металлопорфиринов — порфириновый кароттаж — по разрезам трех скважин показало перспективность такого изучения для сопоставления нефтей и битумов в разрезе осадочной толщи.

Центральная
научно-исследовательская лаборатория
Ухтинского комбината Коми АССР

М. П. ГРИЩЕНКО и А. Б. ШАЕВИЧ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН ДЛЯ ЦИНКОВАНИЯ И НИКЕЛИРОВАНИЯ

Нанесение защитных покрытий путем цинкования и никелирования широко применяется в машиностроении и промышленности, производящей предметы широкого потребления.

Повышение производительности гальванических ванн требует быстрого и надежного контроля их состава. Методы химического анализа не обеспечивают требуемых скорости и надежности определения. Спектральный анализ электролита гальванических ванн для цинкования и никелирования осложнен высокими концентрациями солей, а также наличием декстрина в ваннах для цинкования, поэтому обычные методы спектрального анализа растворов не дают удовлетворительных результатов.

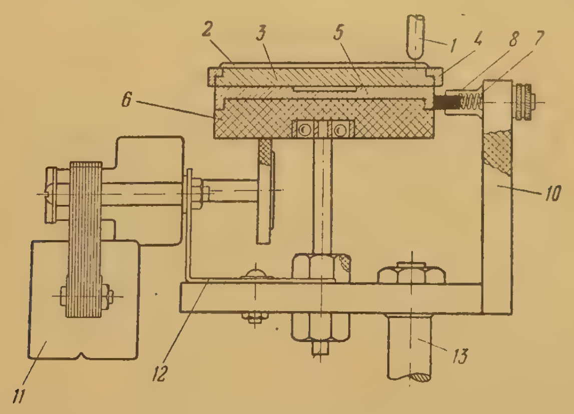


Схема установки для спектрального анализа растворов: *1* — подставной электрод, *2* — обеззоленный фильтр, пропитанный исследуемым раствором, *3* — диск (нижний электрод), *4* — кольцо для крепления фильтра на диске, *5* — насадка для подвода тока к диску, *6* — изолирующий диск с вмонтированным подшипником, *7* — гнездо для установки угольной щетки с клеммой для подвода тока, *8* — щетка для подвода тока, *10* — стойка для гнезда *7*, *11* — двигатель СД-2 со шкивом с резиновым ободом, *12* — салазки для перемещения двигателя СД-2, *13* — стойки для крепления установки на оптической скамье

Мы применили введение раствора в зону разряда на вращающемся столике, при помощи обеззоленных фильтров, пропитываемых раствором

(см. рисунок). Это обеспечило постоянство поступления вещества в зону разряда, повышение чувствительности и воспроизводимости определений, упрощение и ускорение аналитических операций, а также устранило разбрызгивание раствора, имеющее место при работе с фульгуратором.

Разработанная нами методика позволяет определять Zn и Al в электролите кислых гальванических ванн для цинкования и Ni, Mg и B в ваннах для никелирования.

В работе применялись синтетические эталоны. Источник возбуждения — генератор ПС-39 в искровом режиме, индуктивность в контуре дуги не выключается.

Аналитическими парами служили линии: Zn 2800,9 — Fe 2787,9 Å, Al 3082,1 — Fe 3047,6 Å, Ni 2394,5 — Fe 2395,6 Å, Mg 2790,8 — Fe 2783,7 Å, B 2496,7 — Fe 2493,3 Å.

Средняя арифметическая погрешность результатов ($\%_{отн}$) при определении Zn — 1,9, Al — 6,7, Ni — 2,1, Mg — 2,8, B — 3,2. Полученная точность превосходит точность химических методов. Продолжительность спектрального анализа 2—3 час вместо 15—18 час при использовании химического метода.

В. П. ГОЛОВЧЕНКО

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ВАНН

Спектральному анализу электролитных ванн посвящено весьма ограниченное число работ [1, 2]. Нами была разработана методика анализа электролитов следующих ванн: цинковой кислой, никелевой *, хромовой и для снятия меди.



Типичные градуировочные графики, построенные по аналитическим парам: *1* — S 5453,9 — J 5464,6 Å, *2* — Ni 3054,3 — Mn 2801 Å, *3* — Mg 2802,7 — Mn 2801,0 Å, *4* — Cl 4794,5 — Br 4785,5 Å, *5* — 2496,7 — Mo 2775,4 Å, *6* — Al 3082,4 — Mg 3096,9 Å, *7* — Zn 3282,3 — Cd 3261 Å, *8* — Cr 2677,1 — Mn 2605 Å, *9* — Na 5688,2 — Cu 5782,1 Å, *10* — Na 6154,2 — фон

Анализируемый раствор либо вводится в канал, высверленный внутри угольного нижнего электрода по принципу сообщающихся сосудов, либо наносится на металлические или угольные электроды. Для получения большей воспроизводимости результатов анализа металлов необходимо, чтобы раствор проникал на небольшую глубину в электрод, а осадок на его поверхности отсутствовал; полезно использование слегка влажных

* При анализе этой ванны принимала участие дипломантка КГУ И. Б. Бланкман.

угольных электродов. Возбуждение спектров серы и хлора производится тщательно отрегулированной автотрансформаторной схемой генератора дуги переменного тока (возможно также использование высокочастотной искры) с устойчивым поджигом разряда. Установлено, что интенсивность спектров хлора, брома и особенно серы и иода можно значительно увеличить, если, используя высокую летучесть этих элементов, создавать их усиленное фракционированное поступление в плазму разряда. Последнее достигается соответствующим выбором метода подачи электролита в аналитический промежуток. Спектры остальных элементов возбуждаются дуговым разрядом переменного тока (ток 2—3 А).

Во всех случаях в электролит вводится внутренний стандарт (хотя в ряде случаев можно использовать и фон). Установлено, что воспроизводимость анализа определяется не только условиями возбуждения и степенью гомологичности аналитической пары, но и существенно зависит от элемента сравнения и способа подачи раствора в аналитический промежуток.

Установлено влияние третьих элементов, проявляющееся в параллельном смещении градуировочных графиков; оно может быть подавлено или полностью устранено вводом соответствующего элемента сравнения, выбором времени обжига и способа введения раствора в разряд.

На рисунке представлены типичные градуировочные графики. Вероятная ошибка воспроизводимости анализа составляет в зависимости от определяемого элемента 2,5—5 %.

Для определения многих компонентов в ваннах можно применить стилоскоп, используя метод гомологических пар. При сжигании осадков, очевидно, можно судить о концентрациях элементов по времени выгорания осадка.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Информационно-технический листок, № 41 (499).— Ленинград.
2. Прокофьев В. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, 691 (1945).

М. Г. МАЛЬЦЕВ и К. И. ТАГАНОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ С КОНТАКТНО-ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ОТБОРОМ ПРОБЫ

Контактно-электроискровой перенос вещества [1] значительно расширяет возможности анализа объектов, расположенных вне лаборатории.

Нами разработаны методики анализа с контактно-электроискровым отбором пробы низколегированных, сложных и быстрорежущих сталей, серого чугуна и некоторых цветных сплавов. Для анализа используется переносная установка со следующими параметрами: емкость конденсатора разрядного контура 60 μF, напряжение выпрямленного тока 200 V, ток короткого замыкания 0,25 А. Вибратор подставного электрода питается от сети переменного тока 50 Hz.

Проба отбирается на цилиндрические медные подставные электроды ∅6 мм, заточенные на полусферу большого радиуса. Покрытие полусферической поверхности веществом пробы продолжается в течение 1 мин.

Съемка спектров производится на спектрографе ИСП-22 на диапозитивных пластинках при ширине щели 0,03 мм. Межэлектродный промежуток 2,5 мм. Продукты переноса сжигаются в дуге переменного тока при силе тока 5,5 А, экспозиция 40 сек.

Контактно-электроискровой отбор пробы позволяет охватить широкий интервал концентраций: от 0,1 % (Si в дуралюмине) до 20 % (Cr в стали ЭЯ1Т).

Разработанная нами методика была приспособлена также для определения толщины кадмиевого (в пределах 9 ÷ 16 μ) и медного (в пределах 5 ÷ 35 μ) покрытий на стальной основе. Отбор пробы производится на медный подставной электрод в течение 10 сек. Съемка спектров осуществляется при указанных выше условиях.

Повышенное количество взятого вещества при контактном отборе пробы значительно увеличивает чувствительность анализа, поэтому на фотопластинках с повышенной чувствительностью (например спектральных, тип II) можно применять обычные методики спектрального анализа при весьма незначительной их корректировке.

Как показал опыт, погрешность с контактно-электроискровым отбором пробы практически не превосходит погрешности обычных методов анализа. Наоборот, в целом ряде случаев наклон градуировочных графиков с контактно-электроискровым отбором пробы значительно повышается (например при определении W в быстрорежущих сталях—более чем в 2 раза).

Установлено также, что в некоторых случаях при контактно-электроискровом переносе снижается влияние структуры сплава или его валового состава. Кроме того, дозированный отбор пробы от металлов позволяет искусственно воспроизводить интенсивность аналитических пар линий, соответствующих определенным содержаниям элемента в сплавах, т. е. обеспечивает создание искусственных эталонов. Это указывает на более широкие возможности применения контактно-электроискрового переноса вещества при спектральном анализе.

Цитированная литература

1. Таганов К. И., Изв. АН СССР, Серия физическая, 18, 299 (1954).

Л. С. ЕВЛАШИН

АНАЛИЗ ОЛОВА В КОМПЛЕКСНОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПОКРЫТИИ РАДИАТОРНЫХ ТРУБОК

Для контроля процесса лужения радиаторных трубок необходим экспрессный анализ гальванического покрытия. По техническим условиям состав катодного осадка должен содержать 15—25 % олова, остальная часть — свинец.

Химический анализ к моменту пуска агрегата по гальваническому лужению не мог удовлетворять производство, так как время, необходимое для проведения анализа на олово, составляло 3—4 часа.

Опубликованные в литературе работы, посвященные определению олова в сплавах спектральным методом, в частности работа А. И. Коган [1], не могли удовлетворить тем требованиям, которым мы были подчинены при разработке данной методики.

Попытки определить концентрацию олова в пленке толщиной 15—20 μ непосредственно на трубке не дали желаемых результатов, ибо пленка быстро прогорала до основания. Уменьшение силы тока генератора и изменение режима возбуждения искры варьированием параметров генератора не обеспечивало необходимой стабильности спектра разряда, поэтому мы применили анализ снятой пленки.

В ванну, где происходит лужение, помещались две металлические полосы из нержавеющей стали («свидетели»). С таких «свидетелей» пленка снималась без особых затруднений.

Большое содержание олова в пленке (10 ÷ 30 %) приводит к уменьшению концентрационной чувствительности аналитических линий. Поэтому мы уменьшили концентрацию олова в пленке приблизительно в 3 раза сплавлением в заведомо известной пропорции химически чистого гранулированного свинца с поступающей на анализ пленкой.

Эталонные образцы были приготовлены в лаборатории; навески рассчитывались так, чтобы полученные концентрации олова в сплаве оказались бы соответственно равными 2, 4, 6, 8, 10 %. Окончательное содержание олова в эталонах было установлено химическим методом. Эталоны были проверены на однородность.

Определение олова производилось на спектрографе фирмы Цейсс. Ширина щели 0,06 мм. Конденсор расположен от источника на расстоянии 100 мм.

Источником возбуждения спектра служил генератор конденсированной искры, собранный по простой схеме: напряжение — 6 kV, сила тока в первичной цепи трансформатора — 0,4 A, индуктивность — 6,9 витка, емкость — 0,002 μF.

Постоянным электродом служил спектрально чистый уголь ф 5,5 мм. Искровой промежуток 2 мм.

Время обжига 15 сек, экспозиция 30 сек, пластинки диапозитивные. Аналитическая пара линий: Sn 2421,69 и Pb 2401,96 Å.

Фотометрирование производилось на микрофотометре, сконструированном в лаборатории. Определение олова производилось методом трех эталонов.

Полученный результат увеличивался в 3 раза (ввиду предварительного разбавления пробы свинцом). Сравнение результатов химического и спектрального анализов показало, что точность спектрального анализа составляла $\pm 1\ \%_{абс}$. Продолжительность анализа 1 час.

Быстрота и точность спектрального анализа удовлетворяют требованиям производства.

Кировский завод

Цитированная литература

1. Коган А. И., Завод. лабор., 17, 1100 (1951).

В. П. БОРЗОВ и Е. В. ИЛЬИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Определение толщины оксидных пленок проводилось по относительной интенсивности пары линий наполнитель—основа, для чего в поры пленки вводился наполнитель—двухромовокислый калий. При этом мы предполагали, что поры равномерны по глубине и целиком заполнены наполнителем и что пористость пленок сохраняется достаточно постоянной. Работа проводилась на сплаве АЛ8 и дуралюмине. Толщина пленок на эталонах определялась двумя методами — взвешиванием и металлографически.

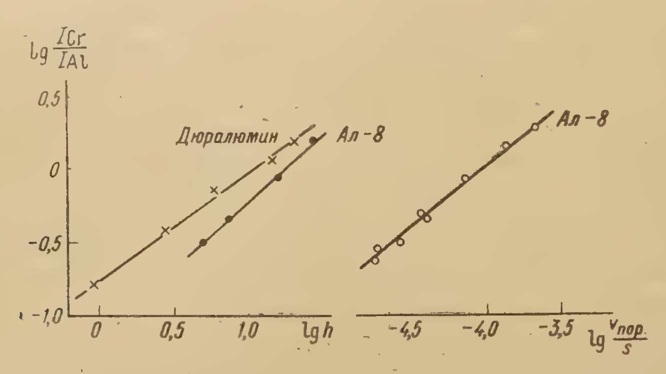
Метод взвешивания пришлось усложнить, ибо процент пористости пленок не известен. Введение наполнителя позволило решить задачу путем решения системы уравнений. Последовательность операций при изготовлении эталонов была следующая: 1) оксидирование, сушка в экси-

каторе, взвешивание (p_1); 2) заполнение наполнителем, сушка, взвешивание (p_2); 3) снятие пленки с части эталона, сушка, взвешивание (p_3); 4) измерение общей поверхности и части, с которой пленка снята. Расчет производился по формуле

$$h = \frac{(p_1 - p_3)\, d_н + k\,(p_2 - p_1) d_н + (1-k)(p_2 - p_1)\, d_{пл}}{(1-k)\, d_{пл}\, d_н s},$$

где k — отношение поверхности оставшейся пленки ко всей поверхности эталона, $d_н$ и $d_{пл}$ — удельные веса наполнителя и пленки, s — общая поверхность эталона, h — толщина пленки.

Хорошее совпадение результатов, полученных двумя методами, подтверждает правильность предложенной методики весового определения. Спектры возбуждались дугой переменного тока, сила тока 1,3 А. Верхний электрод медный. Спектрограф ИСП-22, щель 0,2 мм, время экспозиции 90 сек. В качестве аналитической пары были взяты линии: Cr II 2835,6 — Al II 2816,2 Å.



Постоянные графики для определения толщины и процента пористости оксидных покрытий. Аналитическая пара CrII 2835,6 — AlII 2816,2 Å

На рисунке показаны постоянные графики для обоих сплавов. Вероятная ошибка однократного определения составляет $\pm 3{,}0\ \%$. Это свидетельствует о правильности сделанных предположений. Так как пористость пленок может меняться, было важно оценить интервал допустимых изменений пористости, в пределах которого можно пользоваться данным графиком. Были приготовлены образцы с разной пористостью.

Точки для этих образцов не легли на графики. Определение пористости по формуле

$$\frac{v_{пор}}{v} = \frac{p_2 - p_1}{d_н s h}$$

позволило легко объяснить отклонение этих точек от графика: образцы, для которых точки ложатся на график, имеют близкий процент пористости — отклонения от среднего не превышают $\pm 20\ \%$. Эту величину следует принять как необходимое требование к эталонам.

Зависимость интенсивности спектра наполнителя от объема пор пленки может быть использована для определения процента пористости, если толщина пленки предварительно определена другим методом.

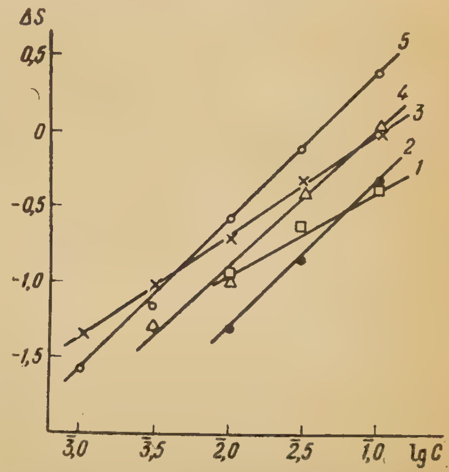
На рисунке приведен график зависимости $\lg \frac{I_{Cr}}{I_{Al}}$ от $\lg \frac{v_{пор}}{s}$. Определив $\frac{v_{пор}}{s}$ по такому графику и зная толщину пленки, делением на h получим процент пористости пленки. Возможность определения процента пористости оксидных покрытий, повидимому, не менее интересна для промышленности.

В. П. БОРЗОВ и Е. В. ИЛЬИНА

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

Неотработанные масла необходимо анализировать в случае применения рисадок, содержащих металлы. Анализ отработанного масла также представляет значительный интерес. Для решения этих задач спектральным етодом можно либо вводить масло непосредственно в разряд, либо анаизировать сухой остаток. В первом случае осложняющим обстоятельством вляется наличие сильного фона и еобходимость тщательного перемешивания масла [1—3]. При анализе ухого остатка эти затруднения не озникают, но при приготовлении ухого остатка необходимо устраить потери металла [4, 5].

Нас интересовало определение в азелиновом масле элементов, входяих в состав медных сплавов. Методика основывалась на выделении из сследуемого масла сухого остатка с оследующим сжиганием его в угольой дуге. При изготовлении эталоов необходимые примеси вводились виде окислов и солей: CuO, ZnO, PbO, SiO_2, Al_2O_3, $SnCl_2$, $FeSO_4$ и $MnSO_4$. Навески этих окислов тщаельно перемешивались с навеской рафита. Полученные порошки помеались в фарфоровые тигли, куда доавлялось постоянное количество ваелинового масла и бензина. В поледнем предварительно растворяось некоторое количество органических солей Ni (элемент сравнения) Ba (для стабилизации разряда). Эта смесь прокаливалась в печи при 00° C. К полученному остатку добавлялся порошкообразный графит до олучения расчетных концентраций примеси в эталоне, а именно: 0,001, ,003, 0,01, 0,03 и 0,1 %. Таким же способом сжигалось и исследуемое асло с соответствующим добавлением графита и бензина.



Графики для определения свинца, цинка, алюминия, олова и марганца в смазочных маслах по линиям: *1*— Pb 2833,1, *2* — Zn 3345, *3*— Al 3082,2, *4*— Sn 3262,3, *5*— Mn 2949,2 Å. Во всех случаях линией сравнения служила линия Ni 3080,8 Å

Работа проводилась на спектрографе ИСП-22. Спектры возбуждались угой переменного тока от генератора ДГ-1. В нижнем угольном электроде ысверливалось углубление, которое заполнялось исследуемым порошом. Условия фотографирования: щель 0,02 мм, сила тока 2,5 A, фотоластинки диапозитивные, экспозиция 80 сек, межэлектродный промеуток 1,5 мм. На рисунке приведены градуировочные графики для опреeления ряда элементов. Вероятная ошибка однократного определения среднем равна ±12 %.

Цитированная литература

Gambrill, Anal. Chem., 23, 1365 (1951).
Pagliasotti, Porsch, Anal. Chem., 23, 198 (1951).
Clark, Anal. Chem., 23, 1349 (1951).
Hansen, Anal. Chem., 23, 1360 (1951).
Mecker, Pomatti, Anal. Chem., 25, 151 (1953).

В. Д. ПИСАРЕВ, А. В. КОРНИЛОВ и З. П. КОСТРОВА

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЧЕРНОВОГО ОЛОВА

В черновом олове спектрально определялись Pb, Cu, Sb, Fe и As.

При подготовке проб к анализу использовано свойство олова выше 161° переходить в ромбическую модификацию, характеризующуюся большой хрупкостью.

Отобранная для анализа оловянная стружка нагревалась до температуры 180—200° С и растиралась затем руками в брезентовых рукавицах. Полученный порошок олова после перемешивания брикетировался под давлением 3000 ÷ 5000 кг см$^{-2}$ в небольшие цилиндры, служившие электродами.

Работа проводилась на спектрографе ИСП-22. Источник возбуждения — генератор ИГ-2, включенный по сложной схеме: емкость — 0,02 μF; индуктивность — 0,01 μH; сила тока 3 А; расстояние между электродами аналитического промежутка 2 мм и вспомогательного промежутка 2,5 мм. Применялись фотопластинки чувствительностью 11 ед. ГОСТ; экспозиция (при диафрагме промежуточного экрана ϕ 2 мм) 1 мин; время проявления 2 мин при 18° С. Анализ производился по методу трех эталонов. Спектры фотометрировались на микрофотометре МФ-2.

Эталонами служили образцы чернового олова, подвергнутые многократному химическому анализу.

Использованные аналитические пары линий для анализа чернового олова и интервалы концентраций определяемых элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	Аналитические пары λ, Å	Область концентрации элемента, %
Свинец	Pb 2833,0 — Sn 2785,0	0,05 ÷ 2,0
Медь	Cu 3273,9 — Sn 3223,5	0,05 ÷ 0,4
»	Cu 2369,8 — Sn 2368,2	0,4 ÷ 2,0
Сурьма	Sb 2528,5 — Sn 2368,2	0,01 ÷ 0,2
Железо	Fe 2746,9 — Sn 2785,0	0,1 ÷ 0,8
»	Fe 2719,0 — Sn 2785,0	0,8 ÷ 2,0
Мышьяк	As 2349,8 — Sn 2368,2	0,1 ÷ 1,0

Таблица 2

№ пробы	Химический анализ (содержание элемента, %)					Спектральный анализ (среднее содержание элемента в % по 10-кратному анализу пробы)				
	Pb	Cu	Sb	Fe	As	Pb	Cu	Sb	Fe	As
1	0,90	1,17	0,14	0,023	0,21	0,89	1,05	0,13	0,025	0,22
2	0,75	1,08	0,16	0,035	0,17	0,68	1,03	0,13	0,036	0,19
3	0,21	0,21	0,053	1,69	0,14	0,18	0,18	0,056	1,68	0,15
4	0,61	0,69	0,08	0,94	0,25	0,61	0,75	0,093	0,85	0,25
5	0,80	0,95	0,096	0,24	0,31	0,78	0,91	0,10	0,23	0,30
Средняя арифмет. ошибка . . .	—	—	—	—	—	±5,4	±8,4	±10,8	±5,0	±6,4

Данные химического и спектрального анализов сопоставлены в табл. 2. Там же приведены средние арифметические ошибки, определенные по десятикратному анализу всех проб.

Разработанная методика удовлетворяет требованиям производства и в настоящее время используется в заводской практике.

Новосибирский институт
инженеров железнодорожного транспорта

В. Л. ГИНЗБУРГ, И. Н. ГРАМЕНИЦКИЙ, С. Е. КАШЛИНСКАЯ
и Д. М. ЛИВШИЦ

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ В НЕКОТОРЫХ ИСХОДНЫХ ПРОДУКТАХ, ПОЛУПРОДУКТАХ И ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Анализ бедных продуктов медеплавильного производства (руд, шлаков и т. п.) на золото, платину и палладий без пробирного обогащения

Промышленный интерес представляют продукты, содержащие платину, палладий и золото суммарно даже в количествах 1—2 г $т^{-1}$. Непосредственное количественное спектральное определение таких количеств невозможно; пробы необходимо обогащать в 30—50 раз.

Для этого измельченную и уменьшенную до 5—10 г навеску пробы прокаливают и разлагают в царской водке. К раствору добавляют серную кислоту и раствор дважды выпаривают до появления паров серной кислоты. К охлажденному раствору добавляют 15—20 мл соляной кислоты и 0,3 г бертолетовой соли. Раствор подогревают для удаления основной массы хлора, разбавляют горячей водой и фильтруют. В фильтрат добавляют такое количество раствора сернокислой меди, чтобы общее содержание меди в растворе составляло 0,1—0,2 г. Полученный раствор доводят до кипения, и медь вместе с золотом, платиной и палладием осаждают 10 %-ным раствором тиосульфата натрия.

Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр, прокаливают в муфельной печи и полученные окислы восстанавливают в токе водорода в трубчатой печи при температуре 300—400° С. Полученную «губку» переносят в графитовый тигелек и сплавляют в другой печи в королек, который и подвергают спектральному анализу.

Королек мы вводили в активизированную дугу переменного тока между электродами из спектрально чистых углей. Межэлектродный промежуток 2—2,5 мм, сила тока 4,0 А, напряжение 220 V. Применялся спектрограф ИСП-22. Ширина щели 0,01 мм. Щель освещалась однолинзовым конденсором $F = 75$ мм. Расстояние конденсора от щели 315 мм и от дуги 100 мм. Анализ проводился по методу трех эталонов. Спектры снимались на пластинках спектральных, тип II, с экспозицией 30—60 сек; обжиг 30 сек.

Использовались следующие линии: Au 2675,95, Pt 2659,45, Pd 2447,91, внутренний стандарт — Cu 2630,00 или Cu 2627,30 Å.

Результаты анализа королька позволяют определять содержание платины, палладия и золота в пробе по соотношению весов пробы и навески.

В описанных условиях предельная чувствительность определения золота в меди была равна 0,003 %, платины — 0,001 % и палладия 0,003 %. Средняя относительная ошибка определения золота равна ±8 %,

платины ±6 % и палладия ±11 %. Из-за ошибок химического разложения и пробоотбора общая ошибка анализа лежала в пределах ±20 %.

Эталоны были изготовлены сплавлением меди с определенным количеством золота, платины и палладия. Бедные эталоны были получены из самого богатого, путем введения в него спектрально чистой меди.

Нами были проведены опыты для проверки полноты извлечения в раствор благородных металлов и последующего их осаждения описанным выше методом, которые дали удовлетворительные результаты.

Специальные опыты показали, что изменение веса корольков от 0,1 до 0,2 г не влияет на результаты спектрального анализа.

Была также проверена возможность применения таких же небольших навесок в 5—10 г для определения рассеянных благородных металлов в сульфидных рудах. Из нескольких тысяч параллельных спектральных и обычных химических анализов с применением пробирной плавки из 100—200 г пробы менее 2 % всех проб дали расхождение выше допустимых.

Анализ малых примесей серебра в медно-никелевых файнштейнах

Медно-никелевый файнштейн — это сплав сульфидов меди и никеля, в котором присутствуют 2—3 % сульфида железа и сотые и тысячные доли процента других примесей.

Содержание как меди, так и никеля колеблется в различных файнштейнах от 7 до 70 %, но их сумма всегда близка к 77 %.

При спектральном анализе файнштейнов на содержание серебра внутренним стандартом у нас служили медь или никель. Определялись так называемые приведенные концентрации серебра.

Было изготовлено несколько серий сплавов сульфидов меди и никеля с различными содержаниями этих элементов, но с одинаковой приведенной относительно меди или относительно никеля концентрацией серебра. Эти сплавы были подвергнуты спектральному анализу в активизированной дуге переменного тока.

Пробы вводились между электродами из спектрально-чистых углей в виде корольков весом 0,1—0,2 г. Применялись фотопластинки спектральные, тип I; экспозиция — 10—20 сек, без предварительного обжига. Остальные условия были прежние.

Использовались следующие пары линий: Ag 3382,89 — Ni 3371,99 Å (для определения приведенной к никелю концентрации серебра) и Ag 3280,68 — Cu 3279,82 Å (для определения приведенной к меди концентрации серебра).

Полученные для обеих пар градуировочные графики, построенные в координатах $(\Delta S, \lg C_{\text{Ag}}^{\text{Cu}})$ и $(\Delta S, \lg C_{\text{Ag}}^{\text{Ni}})$, где $C_{\text{Ag}}^{\text{Cu}}$ и $C_{\text{Ag}}^{\text{Ni}}$ — соответственно приведенные к меди или никелю концентрации серебра, показаны на рис. 1 и 2. Все точки для каждого графика, независимо от содержания никеля и меди, ложатся на прямые, что свидетельствует об отсутствии влияния изменения соотношения между никелем и медью при определении приведенного содержания серебра.

Зная $C_{\text{Ag}}^{\text{Ni}}$ или $C_{\text{Ag}}^{\text{Cu}}$, можно найти C_{Ag} — содержание серебра в пробе

$$C_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Ag}}^{\text{Ni}} \cdot C_{\text{Ni}}}{100} \quad (1)$$

или

$$C_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Ag}}^{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Cu}}}{100}. \quad (2)$$

Полагая сумму содержаний никеля и меди постоянной

$$C_{\mathrm{Ni}} + C_{\mathrm{Cu}} \approx 77, \qquad (3)$$

получим решение системы трех уравнений (1)—(3)

$$C_{\mathrm{Ag}} = \frac{C_{\mathrm{Ag}}^{\mathrm{Ni}} \cdot C_{\mathrm{Ag}}^{\mathrm{Cu}}}{C_{\mathrm{Ag}}^{\mathrm{Ni}} + C_{\mathrm{Ag}}^{\mathrm{Cu}}} \cdot 0{,}77. \qquad (4)$$

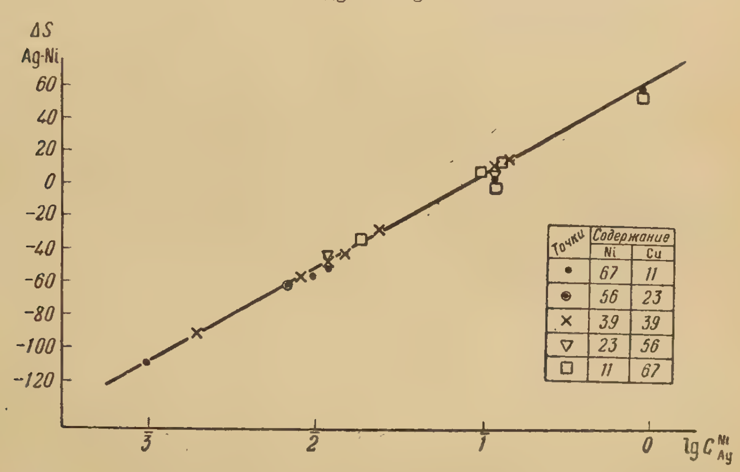


Рис. 1. Градуированный график для анализа медно-никелевого файнштейна с разным соотношением между компонентами на малые примеси серебра по аналитической паре Ag 3383—Ni 3371 Å

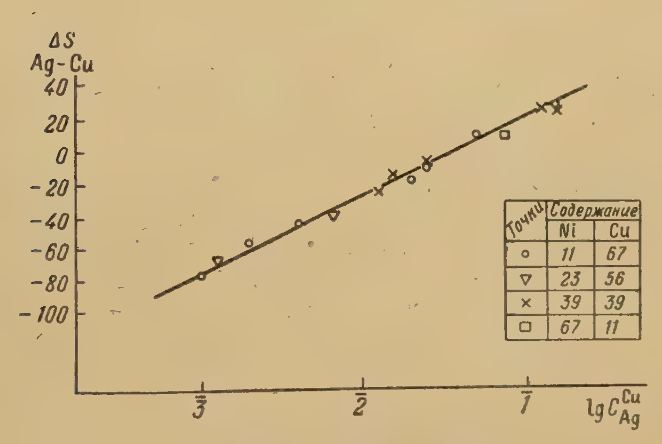


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для аналитической пары Ag 3280— Cu 3279 Å

Такой метод не требует предварительного определения содержания никеля и меди в файнштейне и, повидимому, может быть применен для определения многих других малых металлических примесей в сложных сульфидных сплавах.

Анализ чистой меди и кобальта на металлические примеси

При разработке метода мы стремились к: а) определению, по возможности, всех примесей, требуемых по ГОСТ (или техническим условиям) на данный металл; б) получению точности и чувствительности не ниже,

чем у существующих методов химического анализа; в) простоте метода и доступности его для любой заводской лаборатории.

Пробой и эталонами нам служили металлические электроды диаметром 6—7 мм и длиной 25—30 мм.

Для анализа меди применялись эталоны, выпускаемые Гипроцветметобработкой в виде прутков.

Эталоны для анализа кобальта на никель, железо, марганец и кремний готовились сплавлением соответствующих количеств этих металлов с чистым кобальтом. Бедные эталоны получались введением чистого кобальта в более богатые сплавы. Сплавление велось в графитовых тиглях криптоловой печи (науглероживание кобальта не оказывает вредного влияния).

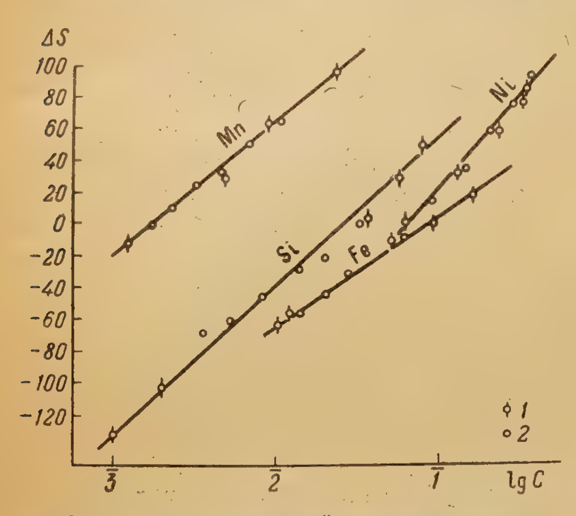


Рис. 3. Градуировочные графики для анализа на никель, железо, марганец и кремний: *1* — литых кобальтовых электродов, *2* — порошковых окисных эталонов

Эталоны для определения свинца, сурьмы, мышьяка и алюминия готовились сплавлением этих металлов с чистым кобальтом с последующим химическим контролем.

Содержание никеля, железа, марганца и кремния в литых кобальтовых электродах можно контролировать, без перевода их в окиси, по порошковым окисным эталонам. На рис. 3 показаны градуировочные графики для анализа на эти элементы, построенные по литым и порошковым окисным эталонам*. Точки для тех и других эталонов ложатся на один график.

Когда металл выпускается в виде литых чушек, отбор пробы производят одновременно с розливом металла. Для этого применяют стальные разборные кокили. Пробы катодной меди отбирают в виде стружки по существующим правилам, затем из стружки сплавляют слитки необходимых размеров в графитовых тиглях в дуговой или криптоловой печи. Проверка показала, что у марок меди высокой чистоты, для которых применяется этот метод анализа, существенных изменений в составе пробы при переплаве не происходит.

Для анализа меди мы применяли фотопластинки спектральные, тип II, для анализа кобальта — спектральные, тип I. Предварительный обжиг при анализе меди 2 мин, при анализе кобальта 30 сек. Анализы кобальта производились с верхним электродом из спектрально-чистого угля.

Остальные условия были прежние. Анализ проводился по методу трех эталонов. Аналитические пары линий приведены в табл. 1 и 2.

При разработке метода анализа кобальта был детально изучен его спектр. При этом на участке спектра 2345 ÷ 3600 Å было обнаружено свыше 130 линий, безусловно принадлежащих кобальту, но не приведенных ни в одних таблицах. Кроме того, ряд линий, приписываемых кобальту, в спектре чистого кобальта отсутствует и, следовательно, принадлежит примесям.

---

* Окисные эталоны изготовлены Гипроникелем.

Это следующие линии:

Длина волны линии, приписываемой кобальту	Принадлежит элементу	Исправленная длина волны, Å
2576,10	марганцу	—
2750,14	железу	—
2794,82	марганцу	—
2798,65	никелю или марганцу	— 2798,27
2802,71	магнию	2802,70
2881,58	кремнию	—
2966,90	железу	—

Таблица 1

Аналитические пары линий для анализа меди

Определяемый элемент	Длина волны λ, Å		Интервал определяемых содержаний, %
	аналитич. линии	линии сравнения (медь)	
икель	3054,32	3022,61	0,01 ÷ 0,2
	3050,8	3022,61	0,005 ÷ 0,02
	3050,8	3050,3	0,001 ÷ 0,006
елезо	3020,64	3022,61	0,005 ÷ 0,05
	2599,40/57	2627,36	0,001 ÷ 0,01
урьма	2598,06	2627,36	0,001 ÷ 0,02
исмут	3067,72	3022,61	0,001 ÷ 0,01
винец	2833,07	2858,73	0,001 ÷ 0,02
инк	3345,02	3329,64	0,001 ÷ 0,05
лово	2839,99	2858,73	0,001 ÷ 0,05
ышьяк	2860,45	2858,73	0,001 ÷ 0,02
	2780,19	2782,60	0,005 ÷ 0,05

Таблица 2

Аналитические пары линий для анализа кобальта

Определяемый элемент	Длина волны λ, Å		Интервал определяемых содержаний, %
	аналитической линии	линии сравнения (кобальт)	
икель	3003,62	2975,46	0,03 ÷0,4
	3012,00	3013,59	0,03 ÷0,4
елезо	2719,03	2719,58	0,002 ÷0,25
	2966,90	2975,46	0,002 ÷0,25
ремний	2516,12	2512,31	0,001 ÷0,1
	2514,12	2512,31	0,01 ÷0,3
арганец	2794,82	2787,02	0,0005÷0,03
	2576,10	2578,93	0,005 ÷0,2
винец	2833,07	2833,93	0,001 ÷0,02
урьма	2598,06	2578,93	0,001 ÷0,02
ышьяк	2349,84	2345,50	0,002 ÷0,02
люминий	3092,71	2975,46	0,005 ÷0,1

екоторые из этих линий марганца и железа использованы нами в дан-
ой методике в качестве аналитических, так как они свободны от нало-
ений.

Средняя ошибка при анализе меди составляет ±12 %. Средняя ошибка при анализе кобальта колеблется для разных элементов от ±3 до ±8 %.

Цитированная литература

1. Зейдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Таблицы спектральных линий.— Гостехиздат, М.— Л., 1952.
2. Мандельштам С. Л., Введение в спектральный анализ.— ГТТИ, М.— Л., 1946.
3. Прокофьев В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов.— ГТТИ, М.— Л., 1951.
4. Шварц Д. М., Нилова И. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 2, 280 (1954).
5. Филимонов Л. Н., Завод. лабор., 16, 1200 (1950).

М. Л. ШИЛЛИНГ

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Для определения Sn в горных породах порошок пробы смешивается с равным количеством сурьмяно-виннокислого калия (рвотный камень). Смесь помещается в углубление (ф 2—2,5 мм, глубина 3 мм) угольного электрода (толщиной 5—6 мм). Края электрода заточены на конус.

В качестве верхнего электрода целесообразно применять неочищенные угли, которые вследствие малой теплопроводности и наличия примесей обеспечивают устойчивое горение дуги.

Наличие калия в пробе в количестве 5,5 % (после ее смешения с рвотным камнем) обеспечивает стабилизацию температуры дуги. Применялась дуга переменного тока 220 V при силе тока приблизительно 12 А. Анализ производился на спектрографе ИСП-22 по методу трех эталонов. Ширина щели 0,017 мм.

Фотопластинки диапозитивные или репродукционные штриховые, проявление — обычное. Элементом сравнения служила сурьма.

Аналитические пары линий: Sn 2429,5 и Sb 2426,4 Å. Для каждой пробы производится 3-кратный анализ. Содержание олова определяется по графику, построенному в координатах (ΔS, lg C).

Так как олово в породах обычно встречается в виде касситерита (SnO_2), то естественно было бы приготовлять эталоны путем введения SnO_2 в породы, близкие по валовому составу с анализируемыми, но пустыми относительно олова. Испытывая различные другие соединения олова, мы обнаружили, что аналогичные результаты дает введение в пробу $SnCl_2.2H_2O$ в виде спиртового раствора. Применение спиртового раствора $SnCl_2$ гарантирует надежность эталонов.

Для проверки влияния основных элементов руд и пород приготовлялись эталоны на силикатной, силикатно-железной и сульфидной основах. В других видах пород олово обычно не встречается. Полученные градуировочные графики практически оказывались совпадающими, что значительно упростило методику спектрального анализа на олово.

Применяемая линия олова 2429,5 Å позволяет определять содержание олова в пределах 0,01 ÷ 2,0 %.

Для выяснения ошибок определения были проанализированы 3 пробы по 40 раз каждая. Содержание олова в этих пробах было 0,27, 1,04 и 4,25 %. Средние вероятные ошибки оказались соответственно равными 9,4, 6,0 и 11,8 $\%_{отн}$.

И. И. СМОЛЯК

ЭКСПРЕССНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НА ФТОР

Определение фтора спектрографическим методом связано с известными трудностями.

Спектр фтора не возбуждается в дуге между угольными электродами, в связи с чем широкое использование атомного спектра при анализе становится затруднительным.

Определение фтора может быть выполнено косвенным путем — по молекулярному спектру CaF^-. Этот спектр при благоприятных условиях возбуждения появляется в тех случаях, когда в анализируемой пробе одновременно присутствуют минералы, содержащие кальций и фтор, или когда создаются какие-либо другие условия для обеспечения реакции образования радикала CaF^- в пламени дуги.

Баланс образования радикала CaF^- в дуге, а следовательно, и интенсивность спектра зависят от количества поступающего в пламя кальция и температуры дуги.

Источником возбуждения спектра служила дуга переменного тока (I = 16 А и U = 220 V).

Анализируемая проба помещалась в углубление нижнего угольного электрода ф 4 мм и глубиной 4 мм.

Кальций вводился в верхний угольный электрод в виде кальцита. Вдоль спектрального угля ф 6 мм и длиной 15 см пропиливался ножовочным полотном паз на глубину 4,5 мм; на стенках и на дне паза наносились толстой иглой поперечные бороздки, обеспечивающие более устойчивое положение кальцита. Паз заполнялся кальцитом, смачивался водой и высушивался. Верхний уголь с кальцитом устанавливался под углом 15° к горизонту вверх пазом.

Для определения фтора использовались наиболее интенсивные и характерные полосы молекулярного спектра CaF^-: 5291 Å (10), 5830 Å (5), 6064,4 Å (10), 6256,6 Å (4), которые располагаются в видимой области спектра, удобной для наблюдения.

Определение фтора производилось визуально на спектрографе ИСП-22 при ширине щели 0,01 см (через лупу 10×).

Поступление кальция в пламя дуги контролировалось визуально по интенсивности зеленой системы CaO 5473 Å.

Кроме того, сжигался контрольный эталон, по интенсивности спектра которого осуществлялся дополнительный контроль за режимом горения дуги.

Для количественной оценки концентрации фтора в пробах сжигались стандартные порошки с содержанием фтора в виде флюорита 0,001, 0,003, 0,01 и т. д. до 30 %.

Открытие присутствия фтора в пробах производилось в первую очередь по полосе 5291 Å, которая практически ничем не перекрывается.

Анализ большого числа проб показал, что над рудными телами можно фиксировать содержание фтора в делювии с 1 % и выше.

Введение кальция в верхний угольный электрод избавляет от трудоемкой и кропотливой операции — подмешивания кальция в каждую пробу.

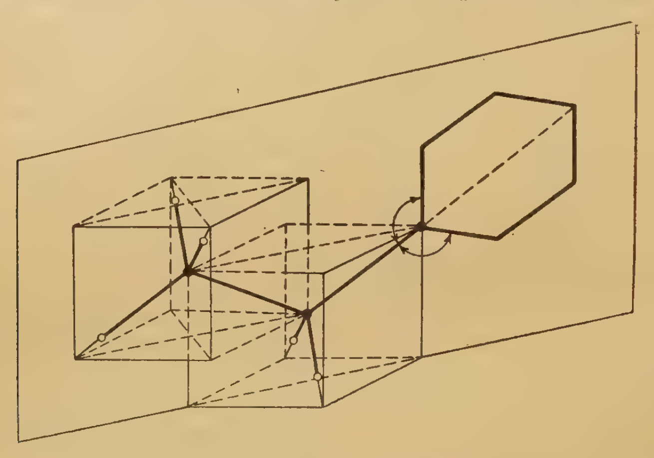
К недостаткам визуального метода следует отнести неравномерность поступления кальция в пламя дуги, за счет чего в основном возникают ошибки. Однако на практике метод дает надежный результат с достаточной воспроизводимостью.

М. А. КОВНЕР

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ МОНОАЛКИЛ- И ПОЛИМЕТИЛБЕНЗОЛОВ

Развитие молекулярного спектрального анализа нефтей, нефтепродуктов и моторных топлив требует, в частности, теоретического расчета и систематики колебательных спектров алкилбензолов.

В наших предыдущих работах была определена полная система силовых постоянных, характеризующих бензольное кольцо. Эта система используется в настоящей работе для расчета частот колебаний алкилбензолов. Решение соответствующих вековых уравнений для толуола и этилбензола позволило дать почти полную интерпретацию колебательных



Модель молекулы этилбензола

спектров этих веществ, выявить и теоретически обосновать характеристические и нехарактеристические частоты кольца. Значения введенных Маянцем коэффициентов нехарактеристичности частот вычислены нами и качественно согласуются с опытными данными по изменчивости частот в ряду нормальных моноалкилбензолов. Нами показано также, что наибольшей изменчивостью обладают самые низкие частоты — частоты деформационных колебаний углов, отмеченных на рисунке, и углов, характеризующих выход связи C — R из плоскости кольца. Эти низкие частоты могут быть использованы в качестве некоторого аналитического признака, позволяющего отличать различные радикалы. Однако для его надежного обоснования необходимо уточнить значения силовых постоянных взаимодействия алкильной группы с кольцом. Это, повидимому, возможно лишь на основе спектров $C_6D_5CD_3$. Нами вычислены частоты колебаний и полностью интерпретированы колебательные спектры параксилола, мезитилена и дурола, в том числе классифицированы обертоны и составные частоты. При этом мы использовали все известные нам литературные данные по комбинационным и инфракрасным спектрам. Совпадение вычисленных и наблюденных частот, за исключением некоторых наиболее низких частот указанного выше типа, достаточно хорошее.

Таким образом, изучены спектры представителей одно-, двух-, трех- и четырехзамещенных алкилбензолов. Поэтому полученную интерпретацию спектров, как можно надеяться, удастся в дальнейшем использовать для выявления общих закономерностей и характеристических частот в спектрах полиалкилбензолов.

Предварительное рассмотрение спектров дифенила показывает, что в них воспроизводится большинство частот бензола. Это обстоятельство навело нас на мысль попытаться вычислить частоты колебаний дифенила на основе системы силовых постоянных бензола.

Результаты расчета следует считать предварительными, но они позволяют заключить, что силовая постоянная кольцевой связи С—С несколько понижена. Это можно объяснить взаимодействием π-электронов двух колец, несколько разрыхляющим внутрикольцевые π-связи. Силовая постоянная межкольцевой связи равна 7,02, что указывает на ее одинарную природу. Прилежащие к ней углы существенно отличаются по своей природе от тетраэдрических и от углов С—СН в бензоле и должны характеризоваться новыми силовыми постоянными, которые смогут быть определены лишь на основе спектров дейтеродифенилов.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Г. С. Ландсбергу за постоянный интерес к данной работе и весьма ценные советы и указания.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

Я. С. БОБОВИЧ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СТОКСОВЫХ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Известно, что, в противоречии с существующими теоретическими представлениями, интенсивность стоксовых линий комбинационного рассеяния первого порядка убывает при повышении температуры вещества. В связи с этим мы провели систематическое исследование с целью накопления материала для уточнения теоретических положений.

Изменения интенсивностей в узком легко доступном эксперименту интервале температур невелики, поэтому исследование требует прецизионного метода измерений, который был нами реализован в виде светосильной фотоэлектрической установки. Измерения производились для двух температурных точек: +14 и +55° С.

Нами были изучены спектры восемнадцати соединений, в том числе четырех в твердом состоянии. При этом получены следующие результаты:

1) аномалия в поведении интенсивностей реальна, ее нельзя объяснить лоренцовым уширением линий или уменьшением числа рассеивающих центров вследствие расширения жидкости при нагревании;

2) аномалия не обнаруживает параллельного хода со смещением частот, обусловленным межмолекулярным взаимодействием;

3) между частотой линии и величиной аномалии не существует никакой корреляции;

4) аномалию нельзя связать с дипольностью молекул: она наблюдается также у неполярных молекул, правда в значительно меньшей степени;

5) особенно сильные изменения интенсивностей испытывают линии деформационных колебаний;

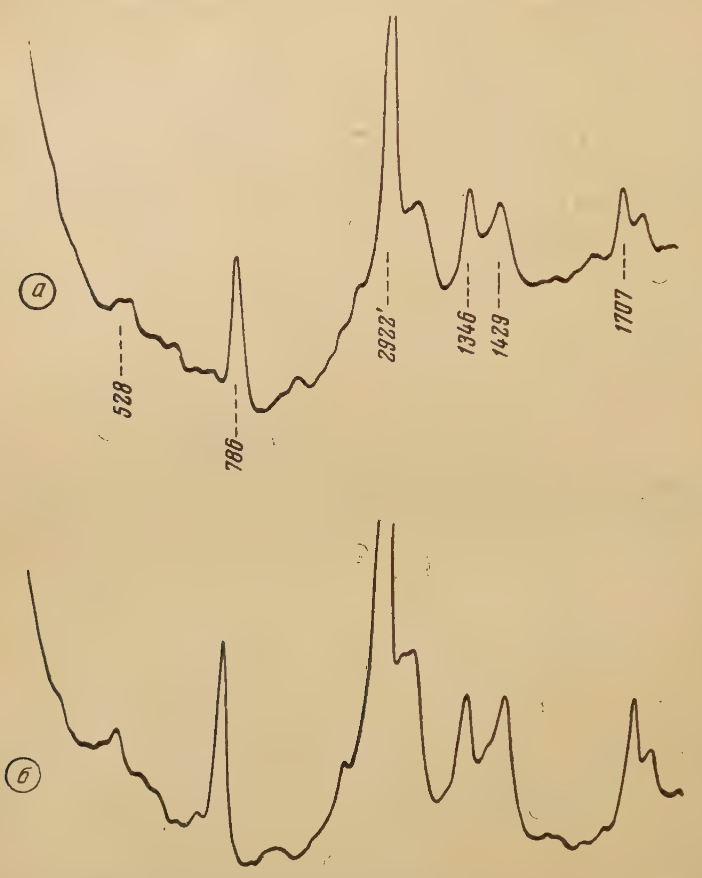
6) валентные колебания в меньшей степени подвержены температурному воздействию, чем деформационные колебания тех же атомов;

7) кратные связи также подвержены температурному воздействию в меньшей степени, чем единичные связи; в частном случае, когда в молекулу входят большие атомы, блокирующие кратную связь, аномалия практически не наблюдается.

Сопоставление полученных экспериментальных данных приводит к выводу, что аномалия температурной зависимости интенсивностей является

суммарным эффектом, вызванным как межмолекулярным взаимодействием, так и свойствами химических связей и чисто стерическими условиями.

Наблюденные факты можно объяснить на основе концепции о взаимной деформации потенциальных кривых возбужденных электронных состояний.



Фотоэлектрическая запись спектра ацетона при температурах: *а* — 55°, *б* — 14° С

стояний. Подобным же образом Франку и Эйкену удалось объяснить, по крайней мере качественно, различия в эффективностях соударений частиц в отношении обмена трансляционной и колебательной энергиями. Существование весьма резкой температурной зависимости этих величин для основных электронных состояний экспериментально и теоретически было показано в работах Генри, Ричардса и Рейда, Хантингтона, а также Эйкена и сотрудников. Множителем в выражении для производной поляризуемости, передающим влияние параметров потенциальной кривой возбужденного состояния, следует считать $\left(\frac{\partial \nu_e}{\partial q}\right)_0$, где ν_e — частота виртуального перехода, q — нормальная координата.

Высказанные соображения подтверждаются записями инфракрасных спектров веществ при различной температуре и измерениями интенсивностей линий спектров комбинационного рассеяния двадцати чистых жидкостей и различных смесей при комнатной температуре.

На рисунке показана запись спектра ацетона при двух температурах (кривая *а* — 55°, кривая *б* — 14° С).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XIX, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

И. А. ГРИКИТ

ВЛИЯНИЕ ЦЕМЕНТАЦИИ И АЗОТИЗАЦИИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА*

На спектральный анализ могут поступать детали как в необработанном состоянии, так и после цементации или азотизации. Поэтому необходимо знать, в какой мере цементация или азотизация способны исказить результаты анализа, выполняемого в условиях, подобранных для образцов и эталонов, не подвергнутых химико-термической обработке.

Насколько нам известно, этот вопрос обсуждался только в работах Л. Н. Филимонова [1, 2], в которых устанавливалась качественная картина наблюдаемых закономерностей и обсуждалась их природа. Однако в них нет количественных данных о величине искажений, вносимых в результаты спактрального анализа цементацией или азотизацией.

Поэтому мы считали целесообразным изучить этот вопрос более подробно.

Работа нами проводилась на спектрографе ИСП-22. Источником света служила конденсированная искра (мощность 0,5 kW, напряжение 8 kV, емкость конденсатора 0,02 μF, самоиндукция 0,025 mH.

В первой части работы была выяснена величина и знак ошибок, вносимых цементацией и азотизацией в результаты спектрального анализа, выполняемого по эталонам Уральского института металлов в условиях, подобранных для образцов, не прошедших химико-термической обработки. Исследованию были подвергнуты цементируемые стали марок 12Х2Н4А, 12ХН3А, 13Н2А, 18ХНВА, 13Н5А и азотируемые стали марок 40ХНМА и 38ХМЮА. Из каждой плавки вырезались две пластинки одинакового размера; одна оставалась в сыром виде, а вторая подвергалась химико-термической обработке, выполнявшейся по производственному режиму. Стали 12Х2Н4А, 12ХН3А, 13Н2А, 18ХНВА, 13Н5А подвергались газовой цементации пиробензолом, со скоростью подачи пиробензола в процессе цементации 140—200 капель в 1 мин и выдержкой 5—6 час при температуре 920°. В результате цементации получалось заэвтектоидное насыщение углеродом до 1 %, с глубиной цементированного слоя 0,8 ÷ 1,1 мм. Так как некоторые марки стали склонны к самозакалке при охлаждении после цементации на воздухе, то все цементованные образцы подвергались отжигу после цементации (650°, 2 час). Стали 40ХНМА и 38ХМЮА подвергались азотизации в аммиаке при температуре 525° (25 час, степень диссоциации аммиака 25 ÷ 35 %) или при температуре 540° (30—35 час, степень диссоциации аммиака 40 ÷ 50 %). Насыщение азотируемой поверхности азотом доходило до 0,8 %, глубина слоя, определенная по излому, составляла 0,4 ÷ 0,7 мм.

Каждая пара образцов (сырой и прошедший химико-термическую обработку) фотографировалась на одной пластинке с эталонами Уральского института металлов. Для каждого из изучаемых образцов получалось по 18 спектрограмм. При помощи графиков, построенных по эталонам, находилась средняя арифметическая величина концентрации при-

* Доложено на VIII Всесоюзном совещании по спектроскопии.

меси в сыром и цементированном (или азотированном) образце. Чтобы оценить влияние на результаты материала вспомогательного электрода, эти измерения производились с угольным, медным и железным противоэлектродами. С угольным противоэлектродом время предварительного обыскривания составляло 10 сек, экспозиция 60 сек; с медным противоэлектродом предварительное обыскривание 40 сек, экспозиция 60 сек; с железным противоэлектродом предварительное обыскривание 50 сек, экспозиция 60 сек.

Полученные результаты с достаточной определенностью показали отклонение данных, полученных для цементированных (азотированных) образцов, от данных, полученных для образцов в исходном состоянии: в цементированных образцах содержание никеля и марганца оказалось заниженным на 2 ÷ 10 %, содержание хрома в стали 12Х2Н4А — завышенным на 5 ÷ 10 %, а в стали 12ХН3А — заниженным на 2—3 % при всех трех материалах противоэлектродов; в азотированных образцах содержание алюминия, марганца, хрома оказалось заниженным на 5÷20 %, а содержание никеля — завышенным при проведении анализа с угольным противоэлектродом; при работе с медным противоэлектродом содержание алюминия и марганца в азотированных образцах оказывается заниженным на величину до 9 %, а содержание хрома и никеля — завышенным на 3 ÷ 30 %; при работе с железным противоэлектродом результаты определения всех примесей в азотированных образцах оказываются завышенными.

Во всех случаях интенсивность спектра азотированных образцов заметно (в 1,5—2 раза) больше, чем интенсивность спектра неазотированных образцов.

Таким образом, цементация и азотизация заметно влияют на спектрально-аналитическое определение содержания легирующих элементов, приводя в некоторых случаях к искажению результата более, чем на 10 %. Материал противоэлектрода существенно влияет на величину и направление отклонения результатов анализа азотированных образцов и оказывается несущественным при анализе цементированных образцов.

Полученные нами данные о влиянии цементации (завышение в образцах стали 12Х2Н4А и 18ХНВА определяемой концентрации хрома и занижение определяемой концентрации никеля) подтверждают выводы Филимонова о влиянии роли раскислителей (углерод), однако занижение результатов по хрому в стали 12ХН3А и марганцу во всех марках стали противоречат данным Филимонова.

Во второй части работы мы изучали влияние закалки цементированных и азотированных образцов с последующим отпуском (в соответствии с производственным режимом каждой марки стали). Эта часть работы была выполнена в связи с противоречивостью имеющихся в литературе данных о практическом значении влияния структуры образцов.

При изучении влияния закалки с отпуском после цементации на каждой фотопластинке совместно с эталонами Уральского института металлов фотографировались образцы одной плавки в трех состояниях: 1) цементированный, 2) цементированный с отжигом (650°, 2 час), 3) цементированный с закалкой и последующим отпуском. На одной пластинке получалось по 8—11 спектрограмм для каждого образца, причем производились две серии измерений — с угольным и медным противоэлектродами.

При изучении влияния закалки с отпуском после азотизации на каждой фотопластинке совместно с эталонами Уральского института металлов фотографировались образцы одной плавки в трех состояниях: 1) неазотированный, 2) азотированный, 3) азотированный с закалкой и последующим отпуском. Спектры образцов азотируемых сталей снимались только с угольным противоэлектродом.

Полученные нами результаты показали, что закалка с отпуском после цементации существенно сказывается при определении никеля: если для цементированных образцов, прошедших отжиг, найденные содержания никеля получались заниженными, то для цементированных образцов, прошедших закалку с отпуском, они оказываются завышенными. Это явление выражено сильнее при анализе с угольным противоэлектродом, когда время предварительного обыскривания мало́. Для других элементов отклонение результатов анализа образцов, прошедших цементацию, закалку и отпуск, от истинных в основном совпадает с отклонением результатов для образцов, прошедших цементацию с отжигом.

Закалка с последующим отпуском азотированных образцов дает в общем такие же искажения результатов, как и азотизация без закалки и отпуска.

В настоящей работе мы также выяснили продолжительность предварительного обыскривания, при которой устраняются влияние цементации и азотизации и влияние закалки с отпуском после химико-термической обработки.

Оказалось, что в наших условиях влияние цементации с отжигом и влияние цементации с закалкой и последующим отпуском для хрома, марганца и кремния уменьшается с увеличением времени обыскривания и после 3—4 мин обыскривания становится незаметным. Однако для никеля в образцах, цементированных с отжигом, это влияние сохраняется и при 10-минутном обыскривании; влияние цементации с закалкой и отпуском уменьшается с временем, и кривые обыскривания проходят между кривыми для нецементированного и цементированного с отжигом образцов. Материал вспомогательного электрода не оказывает влияния на ход и расположение кривых обыскривания цементируемых сталей.

Влияние азотизации, а также и влияние азотизации с последующей закалкой и отпуском для всех исследованных нами элементов уменьшается с увеличением времени обыскривания и прекращается после обыскривания в течение 3—4 мин. Материал противоэлектрода оказывает существенное влияние на начальную часть кривых обыскривания (до 3—4 мин) азотируемых сталей: при угольном противоэлектроде кривые обыскривания азотированных образцов для алюминия, марганца, хрома, кремния идут ниже, а для никеля — выше кривых обыскривания неазотированных образцов; при медном противоэлектроде кривые обыскривания азотированных образцов для алюминия и марганца идут ниже, а для хрома и кремния — выше кривых обыскривания неазотированных образцов; при железном противоэлектроде кривые обыскривания азотированных образцов для всех изученных нами элементов располагаются выше кривых обыскривания неазотированных образцов.

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность К. А. Сухенко за руководство и постоянный интерес к работе.

Цитированная литература

1. Филимонов Л. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 12, *4*, 402 (1948).
2. Филимонов Л. Н., Завод. лабор., 15, *10*, 1178 (1949).

О. П. МАЛКОВА и Н. К. РУДНЕВСКИЙ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПУДРЫ НА КРЕМНИЙ И СВИНЕЦ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КОРУНДА*

Разработана методика анализа пудры, применяемой для синтеза корунда, на содержание свинца и кремния по методу трех эталонов. Анализируемая проба вносилась в дугу переменного тока при помощи равномерно перемещающейся угольной пластинки, изготовляемой из спектрально чистых угольных электродов. Верхним электродом служил угольный стержень длиной 5 см.

Фотографирование спектров производилось при следующих условиях: сила тока 6 А, межэлектродный промежуток 2,5 мм, время экспозиции 40 сек.

Вероятная ошибка при определении кремния по паре линий Si 2516,12 — Al 2652,49 Å равна ±11 %, при определении свинца по паре Pb 2614,17 — Al 2652,49 Å — ±12 %.

Научно-исследовательский институт химии
при
Горьковском гос. университете

* Краткое содержание доклада на VIII-Всесоюзном совещании по спектроскопии.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XIX, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

В. Т. АЛЕКСАНЯН, Х. Е. СТЕРИН, А. Л. ЛИБЕРМАН, Е. А. МИХАЙЛОВА, М. А. ПРЯНИШНИКОВА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

СООБЩЕНИЕ 8. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ *

Известно, что в спетрах комбинационного рассеяния одно-, двух- и трехалкилзамещенных бензола имеются линии, частоты которых характерны для типа замещения в бензольном кольце [1, 2]. Недавно при сопоставлении опубликованных в литературе спектров было отмечено то обстоятельство, что интенсивности линий, отвечающие данному типу замещения, не очень сильно меняются при изменении заместителя [3]. Естественно было предположить, что интенсивности таких линий, усредненные по разным соединениям, в известной степени также являются характеристикой типа замещения для некоторого интервала температур кипения. В том же сообщении была кратко описана попытка узко-группового анализа ароматической части лигроиновых фракций при помощи таких характерных линий. Однако для некоторых типов замещения число спектров, использованных при установлении характеристических линий, было недостаточным и нуждалось в дополнении. Кроме того, некоторые известные из литературы спектры представлялись недостаточно надежными и желательно было повторить их измерения. В связи с этим мы поставили перед собой задачу получить и исследовать спектры 13 ароматических углеводородов, причем спектры 6 углеводородов были изучены впервые.

Спектры были получены при помощи спектрографа ИСП-51 с камерой $F = 270$ мм и возбуждались синей линией ртути. Мы вывели из минимума отклонения середину спектра рассеяния и повысили линейную дисперсию в области 4500 Å до 100 $см^{-1}$ на 1 мм. По сравнению с минимумом отклонения линейная дисперсия повысилась в полтора раза, что привело к некоторому улучшению разрешения близких линий на фотографической пластинке [4]. Специальные опыты показали, что при измененной дисперсии и неизменной ширине щели соотношение интенсивностей внутри спектра циклогексана в пределах ошибок измерений не меняется.

Положения линий рассеяния на спектре определялись путем линейной интерполяции по спектру железа, причем расстояния между соседними реперами не превышали 150 $см^{-1}$. Спектры, полученные при ширине щели $0{,}025 \div 0{,}035$ мм, промерялись на компараторе ИЗА-2 (точность отсчета 0,001 мм) не менее пяти раз. Средний разброс в определении частот не превышает ± 1 $см^{-1}$ для ярких линий и ± 3 $см^{-1}$ для слабых и диффузных.

Как и в предыдущих работах, интенсивности линий относились к линии 802 $см^{-1}$ циклогексана, принятой за 250, но сравнивались со спектром толуола, линии которого были заново тщательно сопоставлены непосредственно с линией 802 циклогексана. Мы получили следующие значения интенсивностей наиболее ярких линий толуола: 521 (96), 623 (50), 786 (250), 1004 (480), 1031 (120), 1211 (110), 1586 (44), 1605 (90).

Для определения интенсивностей спектр каждого углеводорода фотографировался поочередно со спектром эталона (толуола) не менее четы-

* Предыдущее сообщение опубликовано в Изв. АН СССР, ОХН, №4, 709 (1954).

рех раз. Мы придерживались стандартных условий съемки: режим горения ламп ПРК-2 2,9 А и 135—138 V (опыт показал, что, например, при понижении силы тока на 0,5 А ширина возбуждающей линии уменьшается примерно на 0,5 $см^{-1}$); ширина щели спектрографа составляла 0,04 мм; почернения линий измерялись на микрофотометре МФ-2, ширина щели которого составляла на спектре около 1 $см^{-1}$. Интенсивности линий определялись по правилам гетерохроматической фотометрии.

В спектре каждого углеводорода фотометрировались 20—25 наиболее ярких линий, интенсивности остальных линий оценивались путем визуального сравнения с повторениями ярких линий рассеяния от более слабых линий синего триплета ртути. В наших условиях интенсивность повторения от линии 4348 Å составляет 1/15 интенсивности от линии 4358 Å, а интенсивность от линии 4339 Å — 1/30. Средняя квадратичная ошибка при определении интенсивностей составляла ±5—8 %.

Для ряда углеводородов выполнено также ориентировочное определение характера поляризации наиболее ярких линий.

При синтезе углеводородов принимались все меры к получению их в возможно чистом виде. В частности, при синтезах, проходивших в несколько стадий, каждый раз производилась тщательная очистка всех промежуточных продуктов.

Для углеводородов, замерзающих не ниже — 70°, определялись температуры замерзания и криоскопические константы по способу кривых охлаждения, что давало возможность точно оценить их чистоту. Во всех случаях (кроме 1,2-диизопропилбензола) степень чистоты углеводородов значительно превышала 99 %. Во многих случаях подобные определения производились и для промежуточных продуктов.

Ввиду того что 1,2-диизопропилбензол был получен нами в сравнительно небольшом количестве, а отделение его от изомеров представляет значительные трудности, мы не смогли его выделить в столь же чистом виде, как остальные углеводороды. Поэтому, хотя спектр этого углеводорода и подтверждает, как показано ниже, найденные нами закономерности, полученные для него спектроскопические данные приводятся здесь лишь в качестве предварительных результатов.

Два углеводорода были предоставлены нам С. В. Зотовой (1,2,4,5-тетраметилбензол) и О. Д. Стерлиговым (β-метилнафталин); неочищенный вторичный бутилбензол предоставил А. Ф. Платэ. Пользуемся случаем высказать им свою благодарность.

Изопропилбензол (кумол). Выделен из продажного препарата путем двукратного хроматографирования на больших порциях силикагеля, а затем перегонки на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок.

$t_{кип}$ = 152,4 — 152,6° (760 мм); n_D^{20} = 1,4912; d_4^{20} = 0,8619; по литературным данным [5]: $t_{кип}$ = 152,39°; n_D^{20} = 1,49145; d_4^{20} = 0,86179.

Δν ($см^{-1}$): 144 (50), 311 (20, ш), 359 (4), 405 (3, ш), 461 (22, п), 564 (15), 591 (2), 622 (39, р), 662 (2), 742 (96, п), 761 (12), 789 (2), 817 (2), 840 (10), 868 (1), 892 (15), 956 (8), 989 (8), 1002 (410, п), 1029 (87, п), 1083 (13), 1106 (14), 1143 (1), 1156 (31), 1183 (25), 1212 (57, п), 1281 (5), 1306(15), 1326 (2), 1346 (2), 1383 (4), 1406 (2), 1445 (20, ш), 1464 (18, ш), 1527 (2), 1583 (22), 1606 (70), 2870 (60), 2888 (40, фон), 2906 (60, фон), 2936(60, фон), 2966 (100), 2980 (10), 3002 (30), 3038 (30, ш), 3054 (140), 3064 (120).

***н*-Бутилбензол.** Выделен, как и изопропилбензол, лишь с тем отличием, что перегонка на колонке производилась в вакууме.

$t_{кип}$ = 76,6° (20 мм); n_D^{20} = 1,4897; d_4^{20} = 0,8603; по литературным данным [5]: $t_{кип}$ = 183,270° (760 мм); n_D^{20} = 1,48979; d_4^{20} = 0,86013.

Δν ($см^{-1}$): 172 (10, ш), 226 (15, ш), 287 (20, ш), 335 (0), 402 (0), 443 (3). 499 (10, ш), 512 (0), 588 (4), 606 (0), 624 (47), 747 (22, дв,ш), 783 (23, п) 809 (15), 821 (32), 843 (9), 877 (15), 894 (15), 911 (12, ш), 991 (5, фон)

1003 (265, п), 1033 (73, п), 1052 (25, ш), 1106 (33, ш), 1148 (0), 1157 (29), 1181 (23), 1203 (65, ш, п), 1255 (2), 1283 (0), 1302 (20, ш), 1336 (10, ш), 1441 (42, ш), 1456 (35, ш), 1466 (5, ш, фон), 1585 (29), 1606 (80), 2859 (80, ш), 2877 (90, ш, фон), 2904 (90, ш, фон), 2917 (90, ш, фон), 2936 (90, ш, фон), 2964 (30), 3002 (20), 3033 (50), 3045 (120, ш), 3065 (90, ш).

Вторичный бутилбензол. Получен алкилированием бензола бутиленом в присутствии серной кислоты и выделен хроматографированием на большой порции силикагеля. Из-за малого количества этот углеводород не перегонялся.

$n_D^{20} = 1,4902$; $d_4^{20} = 0,8624$; по литературным данным [5]: $t_{кип} = 173,305°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1,49020$; $d_4^{20} = 0,86207$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 148 (40, ш), 203 (3, д), 232 (10, д), 259 (3), 272 (3), 312 (6), 330 (8), 362 (0), 385 (0), 407 (2, ш), 435 (0), 465 (14), 478 (1), 488 (0). 505 (2), 543 (2), 580 (0), 595 (2), 608 (0), 623 (37, р), 643 (1), 706 (3), 732 (40, р), 749 (13), 764 (8), 791 (5), 809 (11), 841 (8), 856 (14), 959 (8), 991 (2, фон), 1002 (230), 1019 (3, фон), 1031 (77, р), 1057 (4), 1084 (8), 1097 (12), 1121 (4), 1157 (25, р), 1182 (22, р), 1207 (54, р), 1244 (4), 1259 (2), 1284 (4), 1295 (4, фон), 1307 (3, фон), 1327 (4), 1338 (4), 1358 (6), 1377 (4), 1442 (10), 1455 (39), 1483 (0, фон), 1583 (21), 1606 (69), 2829 (10), 2864 (50), 2877 (80), 2908 (60, ш, фон), 2934 (100, ш), 2965 (80), 2974 (70), 3003 (60), 3035 (70), 3055 (130, ш), 3065 (130, ш).

1-Метил-2-этилбензол. Получен из тщательно очищенного от изомеров *о*-ацеттолуида [6], превращенного в *о*-бромтолуол по Зандмейеру, а затем в 1-метил-2-этилбензол по Вюрцу-Фиттигу; углеводород был перегнан на колонке эффективностью около 80 теоретических тарелок.

$t_{кип} = 165,5°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1,5045$; $d_4^{20} = 0,8804$; по литературным данным [5]: $t_{кип} = 165,153°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1,50456$; $d_4^{20} = 0,88069$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 144 (150, ш), 221 (30, ш), 240 (10), 324 (15, ш), 342 (7), 394 (2), 409 (0), 451 (8), 462 (8), 497 (29), 514 (1), 551 (28), 587 (68), 602 (1), 698 (0), 718 (115), 731(115), 756 (8), 790 (6, дв), 822 (13), 863 (7), 935 (5), 963 (24), 990 (20), 1001 (8), 1033 (58), 1040 (10), 1060 (98), 1124 (2), 1159 (43), 1181 (1), 1217 (145), 1245 (4), 1271 (3), 1287 (4), 1306 (2), 1326 (15), 1380 (35), 1400 (0), 1452 (39, ш, дв), 1492 (3), 1579 (35), 1606 (100), 2734 (5), 2873 (90), 2894 (20), 2912 (100), 2932 (140), 2970 (90), 2994 (20), 3025 (50), 3047 (50), 3075 (40).

1,2-Диизопропилбензол. Получен из технического диизопропилбензола перегонкой в вакууме на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок, сульфированием, гидролизом сульфокислот в условиях, в которых в первую очередь подвергались гидролизу сульфокислоты 1,3- и 1,4-диизопропилбензола, а затем, при более высокой температуре,— сульфокислота 1,2-диизопропилбензола. Полученный концентрат 1,2-изомера был перегнан в вакууме на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок; выделенная фракция содержит 95,4% 1,2-изомера.

$t_{кип} = 92,0°$ (18 мм); $t_{замерз} = -58,7°$; $n_D^{20} = 1,4964$; $d_4^{20} = 0,8711$; по литературным данным [7]: $t_{кип} = 203,75°$ (760 мм); $t_{плав} = -56,68°$, $n_D^{20} = 1,49603$; $d_4^{20} = 0,87007$.

Результаты оптического исследования даются в качестве предварительных данных.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 155 (120, ш), 186 (15, ш), 262 (3), 290 (3), 315 (30, п), 339 (5), 369 (2), 395 (2), 422 (2), 449 (24), 475 (13), 522 (3), 554 (4), 564 (3), 592 (26), 622 (1), 707 (125, п), 757 (15), 798 (1), 865 (5), 885 (36, п), 895 (18), 957 (15), 1001 (7) *, 1030 (205, п), 1048 (3), 1082 (3), 1108 (36 п), 1140 (3), 1164 (40, п), 1185 (3), 1201 (1), 1226 (73, п), 1263 (1), 1280 (1), 1305 (18, ш), 1331 (1), 1363 (10), 1384 (6), 1445 (37, п), 1464 (39, п), 1488 (1), 1578 (21), 1603 (67, п), 2868 (80, п), 2887 (30), 2908 (100, ш, п).

* Эта линия, повидимому, принадлежит примеси 1,3-изомера.

2934 (100, ш, фон, п), 2965 (150, ш, п), 2995 (10), 3029 (20), 3055 (90, ш), 3068 (30).

1,3-Диизопропилбензол. Выделен вместе с предыдущим; полученный при гидролизе сульфокислот концентрат 1,3-изомера был подвергнут повторному сульфированию и гидролизу, а затем перегонке в вакууме на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок.

$t_{кип}$ = 133,7° (100 мм); $n_D^{20} = 1,4893$; $d_4^{20} = 0,8562$; по литературным данным [7]: $t_{кип}$ = 133,4° [100 мм]; $n_D^{20} = 1,48883$; $d_4^{20} = 0,85593$.

Δν (см$^{-1}$): 152 (100, ш, фон), 271 (10, ш), 317 (8, ш), 354 (1), 437 (4), 463 (3), 472 (14), 517 (2), 545 (7), 575 (10), 601 (3), 638 (12), 670 (0), 696 (12), 703 (52), 734 (0), 759 (0), 795 (5), 810 (2), 855 (0), 885 (27), 921 (6), 957 (14), 973 (1), 989 (3), 1002 (235), 1028 (1), 1051 (13), 1070 (4), 1087 (9), 1107 (19, дв), 1133 (2), 1149 (2), 1173 (15), 1187 (3), 1229 (23), 1242 (17), 1284 (8), 1308 (20, ш), 1328 (1), 1347 (2), 1362 (3), 1383 (8), 1444 (23), 1463 (30, ш), 1487 (1), 1587 (17), 1607 (36), 2713 (10), 2756 (5), 2868 (100), 2886 (50, фон), 2904 (100, ш, фон) 2935 (70, фон), 2963 (160, ш, фон, дв), 3001 (10), 3041 (40, ш), 3059 (50, ш).

1,4-Диизопропилбензол. Выделен вместе с предыдущим; полученный при гидролизе сульфокислот концентрат 1,4-изомера был подвергнут многократной кристаллизации из эфира при низкой температуре, а затем перегонке в вакууме на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок; степень чистоты препарата 99,8 % (на основании кривой охлаждения).

$t_{кип}$ = 96,5° (18 мм); $t_{замерз}$ = —17,1°; $n_D^{20} = 1,4900$; $d_4^{20} = 0,8568$; по литературным данным [7]: $t_{кип}$ = 210,37° (760 мм); $t_{замерз}$ = —17,07°; $n_D^{20} = 1,48983$; $d_4^{20} = 0,85676$.

Δν (см$^{-1}$): 163 (80, ш), 170 (50, ш), 264 (25, ш), 282 (3), 313 (4, ш), 348 (2), 403 (2, ш), 433 (27), 443(27), 470 (1), 485 (1), 500 (2), 514 (1), 607 (1), 623 (1), 642 (48, р), 660 (1), 706 (3), 745 (8), 763 (0), 780 (210), 792 (3), 812 (8, ш), 832 (8, ш), 855 (0), 872 (0), 892 (26), 922 (5), 953 (17), 1019 (2), 1045 (33), 1058 (52), 1072 (1), 1094 (8), 1104 (26, ш), 1120 (5), 1138 (8, ш), 1190 (37), 1213 (72, р), 1255 (4), 1278 (7), 1296 (16), 1308 (23), 1326 (2), 1347 (6), 1354 (4), 1384 (10), 1401 (6), 1422 (6), 1444 (28, ш), 1463 (40, ш), 1485 (2), 1535 (2), 1576 (5), 1584 (3), 1616 (125), 1636 (2), 1661 (3, ш), 2869 (120, ш), 2890 (70, ш, фон), 2905 (100, ш, фон), 2933 (100, ш, фон), 2963 (180, ш), 3009 (50), 3033 (30), 3056 (70).

1,2,4-Триметилбензол (псевдокумол). Получен из 2,4-диметил-1-формилциклогексена-3* через гидразон, разложением которого по Кижнеру приготовлен 1,3,4-триметилциклогексен-1. Дегидрогенизацией последнего над платинированным углем получен псевдокумол, окончательно очищенный хроматографированием на силикагеле, а затем перегонкой в вакууме на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок.

$t_{кип}$ = 79,8 — 79,9° (38,5 мм); $n_D^{20} = 1,5050$; $d_4^{20} = 0,8757$; по литературным данным [5]: $t_{кип}$ = 169,351° (760 мм); $n_D^{20} = 1,50484$; $d_4^{20} = 0,87582$.

Δν (см$^{-1}$): 210 (30, ш, п), 235 (0), 285 (12), 320 (70, ш), 349 (0, ш), 387 (1, ш), 438 (21), 478 (97, р, п), 519 (0), 540 (6), 555 (150, р, п), 586 (1), 705 (5), 718 (67, р, п), 746 (205, р, п), 806 (12, ш), 833 (1), 908 (5), 925 (51, р, п), 957 (1, ш), 982 (3, ш), 1023 (5, ш), 1044 (2, ш), 1103 (3), 1125 (16, п), 1155 (12), 1212 (10), 1246 (135, р, п), 1271 (3), 1289 (9), 1348 (1), 1374 (25, ф), 1383 (82, р, п), 1406 (5, ш), 1438 (15, ш, фон), 1451 (20, ш, фон) 1507 (3, ш), 1581 (18, ш), 1620 (79), 2859 (70), 2885 (25, ш, фон), 2920 (190, ш, фон, п), 2972 (25, фон), 3000 (25, фон), 3042 (80).

---

* 2,4-Диметил-1-формилциклогексен-3 был любезно предоставлен Т. А. Словохотовой (МГУ), которой мы пользуемся случаем выразить свою благодарность.

1,2,4, 5-Тетраметилбензол (дурол)*. Выделен из продажного дурола многократной перекристаллизацией из спирта, а затем из эфира. Степень чистоты препарата 99,8 % (на основании кривой охлаждения).

$t_{замерз} = 79{,}1°$; по литературным данным [5]: $t_{плавл} = 79{,}24°$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 262 (69, ш), 315 (3), 333 (3), 349 (61), 372 (4), 431 (30), 465 (4), 508 (175), 518 (40, фон), 556 (2), 583 (3), 624 (5), 660 (5), 703 (12), 738 (385,р), 1020 (5, ш), 1042 (5, ш), 1107 (4, ш), 1148 (2), 1157 (4), 1246 (2), 1267 (140), 1306 (3), 1347 (3), 1371 (43), 1385 (110, р), 1402 (5), 1446 (39, ш), 1471 (7), 1501 (3), 1516 (4), 1567 (33, ш), 1622 (75), 2725 (25), 2757 (10), 2824 (10), 2861 (100), 2886 (50), 2920 (230), 2938 (100), 2968 (80), 2990 (60), 3031 (40).

1,3,5-Триметил-2-этилбензол (этилмезитилен). Получен из тщательно очищенного мезитилена через 2-броммезитилен; из последнего по Гриньяру с диэтилсульфатом получен этилмезитилен, который был окончательно очищен хроматографированием на силикагеле, затем перегонкой в вакууме на колонке эффективностью около 50 теоретических тарелок, а затем кристаллизацией из эфира при низкой температуре. Степень чистоты препарата 99,7 % (на основании кривой охлаждения).

$t_{кип} = 99{,}3°$ (20 мм); $t_{замерз} = -12{,}1°$; $n_D^{20} = 1{,}5103$; $d_4^{20} = 0{,}8859$; по литературным данным [8]: $t_{кип} = 88{,}5°$ (11,8 мм); $t_{замерз} = -12{,}2°$; $n_D^{20} = 1{,}5101$; $d_4^{18} = 0{,}888$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 173 (15, ш), 231 (80, ш), 260 (2), 278 (15), 320 (5, ш), 394(59), 416 (3), 444 (3), 473 (34), 496 (5, ш), 516 (30), 546 (58, р), 575 (250), 684 (0, ш), 710 (52, р), 728 (1), 746 (5), 767 (3), 816 (3), 850 (2), 881 (2), 950 (30), 970 (44), 1026 (4 ш), 1062 (54), 1095 (3, ш), 1106 (3), 1142 (15), 1152 (15), 1179 (1), 1209 (22, р), 1239 (10), 1256 (3), 1295 (110), 1320 (32), 1379 (99, ш), 1411 (5, ш), 1443 (7, ш, фон), 1453 (44, ш, фон), 1483 (10, ш), 1581 (22, ш), 1615 (78), 2857 (70), 2871 (100, ш, фон, п), 2902 (70, ш, фон), 2921 (250, ш, фон, п), 2945 (50, фон), 2967 (125, ш, фон), 3011 (70, ш).

1,3,5-Триметил-2-пропилбензол (пропилмезитилен). Получен, как и предыдущий, но в реакцию Гриньяра в качестве второго компонента, вместо диэтилсульфата, был взят пропиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты. Для окончательной очистки углеводород был хроматографирован на силикагеле и перегнан в вакууме на колонке эффективностью около 50 теоретических тарелок. Степень чистоты препарата 99,7 % (на основании кривой охлаждения).

$t_{кип} = 99{,}6°$ (11,5 мм); $t_{замерз} = -20{,}5°$; $n_D^{20} = 1{,}5052$; $d_4^{20} = 0{,}8782$. Имеющиеся в литературе данные [9] о константах этого углеводорода ($t_{кип}$ 220—221°; $d_4^{20} = 0{,}8773$) относятся к менее чистому препарату, не замерзавшему при —20°.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 170 (10, ш), 204 (15, ш), 233 (64, ш), 280 (29), 314 (10), 340 (14), 385 (45), 423 (0), 479 (3), 504 (18), 516 (19), 527 (0), 547 (49), 570 (145), 578 (145), 675 (0), 702 (7), 721 (16), 740 (0), 762 (0), 784 (10), 808 (2), 856 (12), 878 (5), 892 (28), 932 (3), 961 (33), 1008 (0), 1034 (24), 1071 (0), 1092 (31), 1120 (1), 1142 (24), 1150 (24), 1179 (2), 1206 (15), 1262 (3), 1280 (27), 1296 (68), 1331 (5), 1346 (16), 1379 (98), 1408 (8), 1445 (35), 1454 (35), 1471 (5), 1486 (15), 1534 (3), 1581 (15), 1615 (70), 2731 (20), 2867 (100), 2918 (220), 2948 (80), 2962 (110), 3012 (70), 3037 (20).

1,3,5-Триметил-2-аллилбензол (аллилмезитилен). Получен, как и предыдущий, но в реакцию Гриньяра в качестве второго компонента был взят хлористый аллил. Для окончательной очистки углеводород был перегнан в вакууме на колонке эффективностью около 50 теоретических тарелок, а затем перекристаллизован из эфира при низкой

---

* Спектры получены при температуре 93°.

температуре. Степень чистоты препарата 98,9% (на основании кривой охлаждения).

$t_{кип} = 105{,}5°$ (16 мм); $t_{замерз} = 2{,}1°$; $n_D^{20} = 1{,}5194$; $d_4^{20} = 0{,}8989$. Углеводород синтезирован впервые.

$\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 176 (10), 205 (10), 234 (70), 279 (20), 304 (3), 328 (3), 360 (28), 383 (30), 405 (5), 420 (29), 451 (3), 492 (5), 516 (25), 541 (42), 575 (240), 620 (5), 653 (2), 716 (19), 792 (18, дв), 853 (1), 881 (3, ш), 909 (14), 922 (11), 940 (0), 961 (40), 995 (5), 1034 (2), 1062 (3), 1108 (2), 1143 (34), 1165 (0), 1188 (2), 1204 (19), 1238 (16), 1296 (160), 1321 (32), 1379 (105), 1406 (26), 1447 (30, ш), 1456 (30, ш), 1483 (10), 1580 (26), 1614 (77, р), 1638 (70), 2864 (60, ш), 2896 (10, фон), 2918 (180, ш, фон), 2948 (110, фон), 2976 (70, фон), 3003 (120, ш, фон), 3015 (10), 3081 (20).

β-Метилнафталин *. Выделен из продажного путем многократной обработки концентрированной серной кислотой в бензольном растворе, перегонки и кристаллизации из этилового спирта.

$t_{плав} = 34{,}5°$; по литературным данным [10]: $t_{плав} = 34{,}5°$.

$\Delta\nu°$ ($см^{-1}$): 190 (20), 210 (20), 233 (15), 246 (15), 266 (20), 285 (25), 406 (49), 451 (260), 476(10),485 (20), 520 (320), 546 (10), 565 (10), 590 (10), 621 (15), 648 (15), 705 (45), 743 (25), 771 (650), 791 (30), 813 (15), 850 (10), 886(20, ш), 918 (10), 927 (10), 952 (35, ш), 1023 (180), 1043 (10), 1085 (5), 1110 (5), 1126 (25), 1143 (15), 1157 (15), 1174 (66), 1199 (5), 1219 (10), 1236 (5), 1255 (20), 1380 (1750), 1432 (69), 1466 (185, р), 1478 (78, ш), 1506 (10), 1534 (15), 1578 (190), 1603 (10), 1634 (25, ш), 2864 (20), 2919 (90), 3017 (70), 3050 (190), 3057 (190).

Обсуждение результатов

Из исследованных тринадцати соединений спектры трех диизопропилбензолов и трех алкил- и алкенилмезитиленов изучены впервые. Спектры остальных исследовались и ранее [2, 11—18]. Полученные нами спектры значительно полнее, причем, учитывая чистоту исследованных нами соединений, мы полагаем, что новые линии не принадлежат примесям. Судя по описаниям методики измерений, из ранее опубликованных работ наиболее надежные значения частот должны быть в [17]. Данные Фенске и др. [2, 18], полученные методом фотоэлектрической регистрации спектров, наряду с известными достоинствами обладают рядом недостатков. Одним из них является расхождение частот по сравнению с общепринятыми значениями, полученными фотографическим путем (например для бензола, толуола), на 5—8, а иногда и 10—12 $см^{-1}$. Далее, фотоэлектрический фотометр не мог регистрировать слабые линии и разрешить линии, расположенные ближе 10—15 $см^{-1}$ друг от друга. Значительное число спектров ароматических углеводородов исследовано Фромгерцем и др. [13] методом фотографической регистрации; интенсивности оценивались визуально в 15-балльной шкале. Для сравнения в табл. 1 сопоставлены частоты и интенсивности изопропилбензола, приведенные в [17] с полученными нами.

Диизопропилбензолы. В предыдущей работе [3] были отмечены следующие характеристические линии диалкилбензолов:

1,2-диалкилбензолы:	586 (35),	714 (130),	1039 (200),	1220 (150)
1,3-диалкилбензолы:	525 (80),	716 (140),	1002 (400),	1247 (65)
1,4-диалкилбензолы:	642 (50),	780—810 (250),		1204 (100).

---

* Спектры получены при температуре 75°. При более низких температурах расплав выглядит мутным, повидимому, из-за плохой растворимости неудаленных следов спирта.

Таблица 1

Спектр комбинационного рассеяния изопропилбензола (кумола)

Каталог [17]		Наши данные		Каталог [17]		Наши данные	
Δν, см⁻¹	Интенс.*	Δν, см⁻¹	Интенс.*	Δν, см⁻¹	Интенс.*	Δν см⁻¹	Интенс.*
140	160	144	50	1156	31	1156	31
290	сл.	—	—	1182	27	1183	25
310	24	311	20, ш	1213	79	1212	57, п
—	—	359	4	—	—	—	—
437	сл.	405	3, ш	1287	27	1281	5
460	20	461	22, п	—	—	1306	15
564	12	564	15	—	—	1326	2
—	—	591	2	—	—	1346	2
621	47	622	39, р	1355	сл.	—	—
—	—	662	2	—	—	1383	4
741	110	742	96, п	—	—	1406	2
760	8	761	12	1445	31	1445	20, ш
791	4	789	2	1466	39	1464	18, ш
—	—	817	2	—	—	1527	2
839	12	840	10	1583	35	1583	22
—	—	868	1	1606	130	1606	70
891	20	892	15	2870	138	2870	60
902**	20	—	—	2892	сл.	2888	40, фон
923	сл.	—	—	2906	106	2906	60, фон
942**	16	—	—	2935	8	2936	60, фон
955	12	956	8	2962	сл.	—	—
989	сл.	989	8	2969	197	2966	100
—	—	—	—	—	—	2980	40
1002	394	1002	410, п	3002	сл.	3002	30
1029	110	1029	87, п	3038	сл.	3038	30, ш
1082	12	1083	13	3055	95	3054	140
1113	20	1106	14	3064	130	3064	120
—	—	1143	1	3162***	27	—	—
—	—	—	—	3212***	—	—	—

Из числа этих линий в спектрах диизопропилбензолов найдены следующие:

1,2-диизопропилбензол: 592 (26), 707 (125), 1030 (205), 1226 (73)
1,3-диизопропилбензол: 703 (52), 1002 (235), 1242 (17)
1,4-диизопропилбензол: 642 (48), 780 (210), 1190 (37), 1213 (72).

Таким образом, спектры орто- и пара-диизопропилбензолов подтверждают найденные нами ранее характеристические признаки. Мета-изомер представляет исключение: в нем отсутствует линия в области 520—530 см⁻¹, которую мы считали характерной для 1,3-диалкил-гомологов бензола; кроме того, наблюдается общее понижение интенсивности линий спектра по сравнению с другими соединениями этого рода. Появление таких исключений требует дальнейшей проверки характерных признаков 1,3-диалкил-гомологов бензола на новых объектах.

Этил-, пропил- и аллилмезитилены. В спектрах этих соединений, так же как и у изодурола, наблюдается ряд линий, имеющих устойчивые частоты и интенсивности (табл. 2). Исключение составляет линия 1296 см⁻¹ в спектре аллилмезитилена, которая вдвое интенсивнее тех

* Шкала интенсивностей в [17] для кумола такова, что интенсивность линии 459 см⁻¹ CCl_4 принята за 94. Здесь приведены интенсивности, пересчитанные к шкале циклогексана. Интенсивность линии 459 по нашим предварительным измерениям равна 400.

** Повторение линии 1002 см⁻¹ от второй и третьей компонент синего триплета ртути.

*** Ртутные линии, ошибочно приписанные кумолу.

же линий в спектрах этил- и пропилмезитилена. Несомненно, что эти линии можно с полным основанием считать характерными для этого типа замещения, учитывая, что они имеются также и в спектре изодурола [12]. С другой стороны, интересно отметить, что большинство наиболее ярких характерных линий алкилмезитиленов и самого мезитилена совпадают (табл. 2), хотя яркой линии 999 $см^{-1}$, наблюдающейся в спектрах 1,3,5-замещенных, нет в спектрах изодурола и его гомологов.

В спектре аллилмезитилена наблюдается также линия 1638 (70), обусловленная наличием двойной связи и боковой цепи. Эти значения частоты и интенсивности согласуются с положением двойной связи в конце боковой цепи [20] и подтверждают, таким образом, правильность структуры, приписываемой этому соединению.

Таблица 2

Характеристические линии изодурола и его гомологов

Вещество	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	*I*	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	*I*	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	*I*	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	*I*	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	*I*
Мезитилен [19] . .	231	245	276	62	517	191	—	—	578	360
Изодурол [14]* . .	232	7	275	3	512	3	546	4	573	12
Этилмезитилен . .	231	80	278	15	516	30	546	58	575	250
Аллилмезитилен	234	70	279	20	516	25	541	42	575	240
Пропилмезитилен	233	64	280	29	516	19	547	49	570	145
—	—	—	—	—	—	—	—	—	578	145
Мезитилен** [19]	—	—	—	—	1301	96	1379	85	1607	61
Изодурол [14]* . .	959	9	1212	3	1293	8	1380	9	1614	7
Этилмезитилен . .	970	44	1209	22	1295	110	1379	99	1615	78
Аллилмезитилен	961	40	1204	19	1296	160	1379	105	1614	77
Пропилмезитилен	961	33	1206	15	1296	68	1379	98	1615	70

В спектре β-метилнафталина следует отметить очень интенсивную линию 1380 $см^{-1}$, характерную для нафталина и его производных [14, 21].

Изученные спектры примечательны еще тем, что в области частот 2700 ÷ 3100 $см^{-1}$ с увеличением числа заместителей наблюдается ослабление линий 3045—3065 $см^{-1}$, интерпретируемых как частоты валентных колебаний $C_{аром}$ — H, с одновременным усилением других линий, среди которых выделяется линия 2920 $см^{-1}$ (спектра три- и тетралкилгомологов бензола). С ростом числа заместителей также ослабляется или пропадает линия 3035 $см^{-1}$, наблюдаемая в спектрах всех моноалкилгомологов бензола. В спектре аллилмезитилена наблюдается, кроме того, линия 3081 $см^{-1}$, которая так же, как и линия 1638 $см^{-1}$, характерная для валентного C=C колебания, связана с наличием двойной связи в конце боковой цепи [20].

В заключение мы пользуемся случаем выразить нашу глубокую признательность Г. С. Ландсбергу и С. А. Ухолину за неизменное внимание к настоящей работе и ценные указания при ее обсуждении.

Комиссия по спектроскопии
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

* Интенсивность дана в визуальной шкале.

** У мезитилена имеется еще яркая линия 999 (336), которой нет у других гомологов изодурола.

Цитированная литература

1. Сущинский М. М., Изв. АН СССР, Серия физич., 17, 608 (1953).
2. Fenske M. R., Braun W. G., Wiegand R. V., Quiggle D., McCormick R. H., Rank D. H., Anal. Chem., 19, 700 (1947).
3. Казанский Б. А., Ландсберг Г. С., Алексанян В. Т., Буланова Т. Ф., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Платэ А. Ф., Стерин Х. Е. и Ухолин С. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 704 (1954).
4. Малышев В. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, 746 (1950).
5. Rossini D. F. a. oth., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds.— Pittsburgh, 1953.
6. Либерман А. Л., Стерлигов О. Д., Лапшина Т. В., Казанский Б. А., ДАН СССР, 91, 845 (1953).
7. Melpolder F. W., Woodbridge J. E., Headington C. E., J. Am. Chem. Soc., 70, 935 (1948).
8. Bruck F. R., Coles K. F., Kennedey G. T., Morton F., J. Am. Chem. Soc., 71, 2377 (1949).
9. Töhl A., Ber., 28, 2459 (1895).
10. Olivier S. C. J., Wit J., Rec. Trav. Chim., 57, 90 (1938)..
11. Dupont G., Dulou R., Bull. Soc. chim. France, 3, 1639 (1936)
12. Kohlrausch K. W. F., Pongratz A., Mh. Chem., 64, 361, 374 (1934).
13. Fromherz H., Bueren H., Thaler L., Angew. Chem., A59, 142 (1947).
14. Luther H., Reichei Ch., ZS. phys. Chem., 195, 103 (1950).
15. Goubeau J., Ber. deutsch. Chem. Ges., 75, 65 (1942).
16. Pendl E., Radinger G., Mh. Chem., 72, 382 (1939).
17. Catalog of Selected Raman Spectral Data, Amer. Petrol. Inst. Research, Project 44, Nat. Bur. Stand., Washington, 1948.
18. Braun W. G., Spooner D. F., Fenske M. R., Anal. Chem., 22, 1074 (1950).
19. Бажулин П. А., Ухолин С. А., Либерман А. Л., Новиков С. С. и Казанский Б. А., Изв. АН СССР, ОХН, *5*, 501 (1950).
20. Goubeau J., Die Ramanspektren von Olefinen. Beihefte zu der «ZS. Angew. Chem»., № 56 (1948).
21. Кольрауш К., Спектры комбинационного рассеяния.— ИЛ, М., 1952.

Материалы сессии
Отделения физико-математических наук
Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
. XIX, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

Н. Н. БОГОЛЮБОВ

УСЛОВИЕ ПРИЧИННОСТИ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ*

Дальнейшее развитие квантовой теории поля в ее современной лока-изуемой форме наталкивается, как известно, на большие трудности, собенно при попытках подхода к проблемам мезонно-нуклонного взаимо-ействия.

Создавшееся положение вызывает стремление многих исследователей ыйти за ее рамки в самых разнообразных направлениях, например в аправлении отказа от строгой локализуемости или от строгого выпол-ения закона причинности и т. п.

Желательно поэтому иметь такое представление квантовой теории оля, которое позволило бы с полной ясностью представить себе те сновные физические положения, на которых она фактически всегда троится в ее современной форме, для того чтобы было видно, в каких аправлениях допустимо их обобщать.

При обычном представлении квантовой теории поля, основанном на амильтоновском формализме, этим положениям не уделяется достаточ-ого внимания.

По нашему мнению, более целесообразно исходить из схемы, пред-оженной Штюкельбергом [1—3], в которой вводится обобщенная S-мат-рица без обращения к гамильтоновскому формализму. Его роль в деле онкретизации формы S-матрицы заменяют явно сформулированные изические условия, среди которых основным является условие при-инности.

Однако Штюкельбергу не удалось добиться достаточно ясной и об-щей формулировки такого условия, в связи с чем его идеи и не полу-или широкого признания.

В направлении дальнейшего развития этих идей мы попытаемся в астоящей статье разработать новую формулировку условия причин-ости и основанного на ней метода построения квантовой теории поля.

Заметим прежде всего, что в нашем представлении квантовой теории оля, так же как и во всех других формах ее, приходится вводить в ассмотрение поля фиктивные, невзаимодействующие частицы и рассма-ривать взаимодействие как данный дополнительно фактор, изменяющий войства динамической системы, фактор, который может «включаться» и выключаться». Разумеется, с физической точки зрения такая трактовка заимодействия между полями является весьма неудовлетворительной, мы считаем поэтому желательным специально подчеркнуть ту основ-ую роль, которую она тем не менее фактически играет в современной еории поля.

Чтобы математически описать «операцию включения и выключения заимодействия», введем, следуя Штюкельбергу, функцию $g(x)$ со значе-иями из интервала (0,1), представляющую степень интенсивности вклю-ения взаимодействия. Тогда в пространственно-временных областях. де $g(x) = 0$, взаимодействие отсутствует; в областях, где $g(x) = 1$, но включено полностью, а при $0 < g(x) < 1$ включено лишь частично.

---

* Доложено на сессии Отделения физико-математических наук АН СССР 4.IV. 1954 г.

Пусть теперь $g(x)$ отлично от нуля лишь в некоторой конечной пространственно-временной области. В этом случае в достаточно отдаленных прошлом и будущем поля являются свободными, и потому, работая с представлением взаимодействия, мы можем начальные и конечные состояния динамической системы характеризовать постоянными амплитудами состояния $\Phi(-\infty)$, $\Phi(+\infty)$.

Они, очевидно, должны быть связаны между собой некоторым оператором $S(g)$, преобразующим $\Phi(-\infty)$ в $\Phi(+\infty)$ и зависящим от поведения функции $g(x)$. Фиксировав начальную амплитуду состояния

$$\Phi(-\infty)=\Phi,$$

мы можем рассматривать конечную амплитуду как функционал от g:

$$\Phi(g)=S(g)\Phi. \tag{1}$$

По данному определению $S(g)$ естественно интерпретируется как оператор рассеяния для того случая, когда взаимодействие включено с интенсивностью $g(x)$.

Реальный случай, когда взаимодействие включено полностью во всем пространстве — времени, должен рассматриваться в данной схеме при помощи предельного перехода, при котором область, где $g(x) = 1$, неограниченно расширяется и в пределе охватывает все пространство — время. Если при этом хотя бы для некоторых матричных элементов оператора $S(g)$ существуют предельные значения, то их и следует рассматривать как соответствующие элементы обычной матрицы рассеяния S.

Подчеркнем, что обобщенный S-оператор $S(g)$ дает более детальную информацию о поведении динамической системы, чем обычный S-оператор.

В самом деле, в $S(g)$ входит функция $g(x)$, которая позволяет выделять отдельные пространственно-временные области. В связи с этим можно будет показать, что и «гамильтониан системы» непосредственно выражается через $S(g)$.

Сформулируем теперь основные физические условия, которым должен удовлетворять оператор $S(g)$.

Так, для обеспечения ковариантности теории мы должны потребовать, чтобы он преобразовывался как скаляр, т. е. чтобы

$$S(Lg) = U_L S(g) U_L^*, \tag{2}$$

где $Lg = g(Lx)$, U_L — унитарный оператор, при помощи которого преобразуются квантованные волновые функции свободных полей при преобразованиях L из групп лоренца и трансляций.

Далее, для того чтобы норма амплитуды состояния сохранялась при переходе (1) от начального к конечному состоянию, необходимо подчинить оператор $S(g)$ условию унитарности:

$$S(g)S^*(g) = 1. \tag{3}$$

Примем теперь во внимание условие причинности, в соответствии с которым какое-либо событие, происшедшее в системе, может оказать влияние на ход эволюции системы лишь в будущем и не может повлиять на поведение системы в прошлом, во времена, предшествовавшие данному событию.

Мы должны поэтому потребовать, чтобы изменение закона взаимодействия в какой-либо пространственно-временно́й области могло изменить движение лишь в последующие моменты времени.

Чтобы математически сформулировать это условие, представим, что в бесконечно-малой окрестности пространственно-временно́й точки y функция g получила бесконечно малое приращение δg.

Тогда предельная амплитуда состояния $\Phi(g)$ получит приращение:

$$\delta\Phi(g) = \delta S(g)\cdot\Phi = [\delta S(g)\cdot S^*(g)]\,\Phi(g).$$

В соответствии с принципом причинности изменение g в бесконечно малой окрестности точки y может повлиять на процессы движения лишь для $x^0 > y^0$, и потому оператор

$$1 + \delta S(g)\cdot S^*(g),$$

переводящий $\Phi(g)$ в $\Phi(g+\delta g)$, не должен зависеть от поведения функции $g(x)$ при $x^0 < y^0$.

Следовательно, по соображениям ковариантности этот оператор не может зависеть от поведения функции $g(x)$ и при $x \sim y$ ($\sim$ — знак пространственного подобия).

Таким образом, условие причинности формулируется в виде следующего равенства:

$$\frac{\delta}{\delta g_x}\left(\frac{\delta S(g)}{\delta g_y} S^*(g)\right) = 0, \qquad \text{при } y \not> x. \qquad (4)$$

Чтобы прийти к фактическому построению оператора $S(g)$, удовлетворяющего всем этим требованиям, воспользуемся формальным функциональным разложением по степеням g:

$$S(g) = 1 + \sum_{(n\geqslant 1)} \frac{1}{n!}\int S_n(x_1, \ldots, x_n)\, g(x_1)\cdots g(x_n)\, dx_1\cdots dx_n, \qquad (5)$$

в котором $S_n(x_1, \ldots, x_n)$ являются некоторыми полилокальными операторами, т. е. операторными выражениями вида:

$$S_n(x_1, \ldots, x_n) = \sum K_{\alpha_1,\ldots,\alpha_n}(x_1, \ldots, x_n), \quad \Psi_{\alpha_1}(x_1)\cdots\Psi_{\alpha_5}(x_5), \qquad (6)$$

зависящими от полных полевых функций и их частных производных $\Psi_\alpha(x)$ в точках x; при этом для обеспечения скалярного характера S_n ферми-операторы должны входить сюда лишь в четных комбинациях. K — неквантованные c-функции, которые мы будем называть коэффициентными функциями.

Следует подчеркнуть, что требование зависимости S_n от полевых функций в целом, а не от их отдельных положительно и отрицательно частотных частей, представляет особое физическое условие. При его выполнении имеет место соотношение:

$$[S_n(x_1, \ldots, x_n);\ S_m(y_1, \ldots, y_m)] = 0,$$

когда все x_i пространственно подобны любому y_j.

Поэтому, если две функции $g_1(x)$ и $g_2(x)$ локализованы в пространственно-временных областях, таких, что любая точка одной области пространственно подобна всем точкам другой области, то $S(g_1)$ коммутирует с $S(g_2)$. Этим, в сущности, выражается тот факт, что сигнал не может распространяться со скоростью, большей скорости света, и процессы включения взаимодействия во взаимно пространственно-подобных областях не интерферируют друг с другом.

Заметим, что коэффициентные функции K оказываются вообще всегда сингулярными.

Поэтому для обеспечения сходимости отдельных членов разложения (5) в классе функций $g(x)$, достаточно гладких и достаточно быстро убывающих на бесконечности, мы должны потребовать, чтобы K были определены как интегрируемые сингулярные функции, т. е. чтобы были за-

даны правила их интеграции с функциями, достаточно гладкими и достаточно быстро убывающими на бесконечности.

Удобным средством для такого определения коэффициентных функций является несобственный предельный переход и сопоставление им линейных функционалов, заданных в соответствующем линейном пространстве достаточно регулярных функций.

Мы говорили сейчас об обеспечении сходимости отдельных членов разложения (5). Разумеется, сходимость отдельных членов этого ряда не имеет отношения к сходимости всего ряда в целом. В настоящее время, в связи с рядом недавно опубликованных исследований, существуют даже довольно веские основания ожидать, что разложение (5) должно оказаться расходящимся.

В лучшем случае, при малости взаимодействия можно надеяться, что, взяв некоторое небольшое число членов в разложении, мы получим приближение тем более точное, чем слабее взаимодействие.

Иначе говоря, в некоторых случаях можно рассматривать ряд (5) как источник асимптотических приближений.

Одним из таких случаев, важным в практическом отношении, является электродинамика.

Однако и при заведомо не слабом взаимодействии (например мезонно-нуклонном взаимодействии) изучение рассматриваемого формального разложения представляет интерес, так как на этом пути мы сможем выяснить ряд свойств оператора $S(g)$, как качественных, так и количественных, с тем, чтобы далее попытаться их установить на более строгой основе. К тому же оно наиболее полно соответствует современному фактическому состоянию теории поля, где до сих пор не удается избавиться от различных формальных разложений по степеням малости взаимодействия и где при помощи их и были получены все основные результаты.

Прежде чем приступить к последовательному определению полилокальных операторов S_n, свяжем первый член, S_1, с лагранжианом взаимодействия в духе принципа соответствия.

Пусть взаимодействие включено лишь с бесконечно-малой интенсивностью. Можем написать тогда:

$$S(g) = 1 + \int S_1(x)\, g(x)\, dx. \tag{7}$$

Рассмотрим теперь аналогичное положение в классической теории. Введем действие A в классической системе, в случае, когда взаимодействие включено с бесконечно малой интенсивностью $g(x)$. Имеем:

$$A = \int \{\mathcal{L}_0(x) + g(x)\,\mathcal{L}_1(x)\}\, dx, \tag{8}$$

где $\mathcal{L}_0(x)$ — лагранжиан свободного поля, $\mathcal{L}_1(x)$ — лагранжиан взаимодействия.

Сюда подставлены полевые функции, удовлетворяющие соответствующим уравнениям движения.

В частности, если рассматривать $g(x)$ как бесконечно малую первого порядка, то эти полевые функции будут отличаться от свободных полевых функций также на бесконечно малые первого порядка. С другой стороны, ввиду того, что уравнения свободных полей получаются из вариационного принципа

$$\delta \int \mathcal{L}_0(x)\, dx = 0,$$

следует, что если в интеграле

$$\int \mathcal{L}_0(x)\, dx$$

олевые функции взяты с ошибкой первого порядка малости, то сам нтеграл будет отличаться от своего истинного значения на величины торого порядка малости. Далее, второй член в (8) будет первого порядка малости и изменение в нем полевых функций на величины перого порядка вызывает ошибку второго порядка малости. Поэтому с точностью до величин второго порядка мы можем подставить в выражение лассического действия (8) волновые функции свободных полей.

Таким образом, при включении взаимодействия с бесконечно малой нтенсивностью $g(x)$ действие A получит приращение:

$$\delta A = \int g(x) \mathscr{L}_1(x)\, dx,$$

в котором в лагранжиан взаимодействия $\mathscr{L}_1(x)$ введены в качестве полевых функций свободные полевые функции.

Обратим теперь внимание на то, что при переходе от классической еории к квантовой выражение e^{iA} должно заменяться на квантово-механическую волновую функцию, или, по терминологии теории поля, на мплитуду состояния. В силу этого принципа соответствия мы видим, то при включении взаимодействия с бесконечно малой интенсивностью мплитуда состояния получает приращение:

$$(e^{i\delta A} - 1)\Phi = i\delta A\Phi = i \int g(x) \mathscr{L}_1(x)\, dx\, \Phi.$$

С другой стороны, на основании (7) это приращение в рассматриваемом лучае будет

$$\int S_1(x)\, g(x)\, dx\, \Phi.$$

Отсюда ясно, что

$$S_1(x) = i\mathscr{L}_1(x).$$

Таким образом, первый член разложения (5) определяется лагранжианом взаимодействия $\mathscr{L}_1(x)$.

Перейдем теперь к вопросу о последовательном определении полилокальных операторов $S_n(x_1, \ldots, x_n)$ для $n > 1$.

Заметим прежде всего, что ввиду симметричности весового фактора $g(x_1) \cdots g(x_n)$, входящего в члены разложения (5), мы можем без ограничения общности считать эти операторные функции симметричными по отношению к аргументам $x_1, \ldots, x_n$.

Подставим теперь разложение (5) в соотношения (2)—(4), выражающие условия ковариантности, унитарности и причинности.

Таким путем найдем следующую систему условий для определения полилокальных операторов $S_n(x_1, \ldots, x_n)$:

$$S_n(Lx_1, \ldots, Lx_n) = U_L^* S_n(x_1, \ldots, x_n) U_L, \tag{9}$$

$$S_n(x_1, \ldots, x_n) + S_n^*(x_1, \ldots, x_n) + \\ + \sum_{(1 \leqslant k \leqslant n-1)} P\left(\frac{x_1, \ldots, x_k}{x_{k+1}, \ldots, x_n}\right) S_k(x_1, \ldots, x_k)\, S_{n-k}^*(x_{k+1}, \ldots, x_n) = 0, \tag{10}$$

$$S_{n+1}(x, x_1, \ldots, x_n) + \\ + \sum_{(1 \leqslant k \leqslant n-1)} P\left(\frac{x_1, \ldots, x_k}{x_{k+1}, \ldots, x_n}\right) S_{k+1}(x, x_1, \ldots, x_k)\, S_{n-k}^*(x_{k+1}, \ldots, x_n) = 0, \tag{11}$$

если хотя бы для одного из $j = 1, \ldots, n$: $x \not\geqslant x_j$.

Здесь

$$P\left(\frac{x_1, \ldots, x_k}{x_{k+1}, \ldots, x_n}\right)$$

обозначает симметризацию по всем возможным $\frac{n!}{k!\,(n-k)!}$ разбиениям совокупности n точек на две подсовокупности соответственно из k и $n-k$ точек.

Проанализируем сейчас, с какой степенью произвола эти условия позволяют определить S_{n+1}, исходя из уже определенных выражений $S_1, \ldots, S_n$.

Заметим, что в силу условий (11) разность

$$\Delta S_{n+1}(x_1, x_2, \ldots, x_{n+1}) \tag{12}$$

двух возможных S_{n+1}, при одних и тех же данных $S_1, \ldots, S_n$, обладает свойством

$$\Delta S_{n+1}(x_1, x_2, \ldots, x_{n+1}) = 0,$$

если хотя бы для одного $j = 2, \ldots, n+1$: $x_1 \not\gtrsim x_j$.

Так как, кроме того, разность (12) должна быть симметричной функцией всех аргументов $x_1, \ldots, x_{n+1}$, мы видим отсюда, что:

$$\Delta S_{n+1}(x_1, x_2, \ldots, x_{n+1}) = 0, \tag{13}$$

если существует хотя бы одна пара неравных аргументов: $x_a \neq x_b$.

Условимся называть квазилокальными полилокальные операторы, обладающие этим свойством обращения в нуль везде за исключением бесконечно малой окрестности точки полного совпадения всех аргументов.

Ввиду такого определения, характерной особенностью квазилокальных операторов будет то, что их коэффициентные функции $K(x_1, \ldots, x_{n+1})$ являются выражениями типа

$$Z\left(\cdots \frac{\partial}{\partial x} \cdots\right) \delta(x_1 - x_2) \cdots \delta(x_1 - x_{n+1}),$$

где $Z\left(\cdots \frac{\partial}{\partial x} \cdots\right)$ — некоторые полиномы по отношению к операциям дифференцирования.

Именно в силу этого свойства квазилокальные операторы, так же как и локальные, фактически зависят от поведения полевых функций лишь в бесконечно малой окрестности одной точки.

Как мы только что установили (13), выражение S_{n+1} определяется условиями причинности (11) по данным предыдущим выражениям $S_1, \ldots, S_n$ с точностью до произвольного квазилокального оператора.

Благодаря условиям симметрии и ковариантности этот квазилокальный оператор должен быть симметричным и преобразовываться как скаляр.

Обратимся теперь к условиям унитарности (10), из которых следует, что сумма

$$S_{n+1} + \overset{*}{S}_{n+1}$$

полностью определяется предыдущими выражениями $S_1, \ldots, S_n$. Отсюда вытекает, что упомянутый квазилокальный оператор должен быть антиэрмитов.

Итак, при помощи наших условий S_{n+1} определяется выражениями $S_1, \ldots, S_n$ с точностью до аддитивного члена:

$$i\Lambda_{n+1}(x_1, \ldots, x_{n+1}), \tag{14}$$

в котором Λ_n — скалярный квазилокальный оператор со свойствами симметрии и эрмитовости.

Если бы, кроме упоминавшихся уже условий, S_n должны были удовлетворять еще ряду добавочных условий, например условию градиентной инвариантности, то появились бы также соответствующие ограничения и на выбор Λ_n.

Возьмем некоторый скалярный, эрмитовский, локальный оператор и заметим, что выражения:

$$S_n(x_1, \ldots, x_n) = i^n T\{L(x_1), \ldots, L(x_n)\}$$

с хронологически упорядоченным T-произведением формально удовлетворяют всем нашим условиям.

Такому виду S_n отвечает

$$S(g) = T\left\{e^{i\int \mathscr{L}(x)\,g(x)\,dx}\right\}.$$

Рассмотрим теперь несколько более общую форму:

$$S(g) = T\left\{e^{i\int \mathscr{L}(x;\,g)\,g(x)\,dx}\right\}, \tag{15}$$

в которой

$$\mathscr{L}(x;g) = \mathscr{L}(x) + \\ + \sum_{(n\geqslant 1)} \frac{1}{(n+1)!}\int \Lambda_{n+1}(x, x_1, \ldots, x_n)\,g(x_1)\cdots g(x_n)\,dx_1\cdots dx_n \tag{16}$$

и Λ_n — скалярные квазилокальные операторы со свойствами симметрии и эрмитовости.

Отвлекаясь, как везде в данной статье, от вопросов сходимости разложения по степеням g, например считая, что сумма (16) состоит из конечного числа членов, можно заметить, что $\mathscr{L}(x;g)$ будет таким же локальным оператором, как и $\mathscr{L}(x)$, только зависящим еще от «классического поля» $g(x)$. В силу этого обстоятельства выражение (15), точнее его коэффициенты в разложении по степеням g, также удовлетворяет принятым требованиям (9)—(11).

Выполняя разложение по степеням g из (15)—(16), найдем:

$$S_n(x_1, \ldots, x_n) = i^n T(\mathscr{L}(x_1)\cdots\mathscr{L}(x_n)) + \\ + \sum_{\left(\substack{2\leqslant m\leqslant n-1 \\ \Sigma\nu_j = n,\ \nu\geqslant 1}\right)} \frac{i^m}{m!} P(x_1, \ldots, x_{\nu_1}|\ldots|\ldots x_n)\,T\{\Lambda_{\nu_1}(x_1, \ldots, x_{\nu_1})\cdots\Lambda_{\nu_m}(\ldots, x_n)\} + \\ + i\Lambda_n(x_1, \ldots, x_n); \quad \Lambda_1(x) = \mathscr{L}(x), \tag{17}$$

где

$$P(x_1, \ldots, x_{\nu_1}|\ldots|\ldots, x_n)$$

обозначает операцию симметризации по всем $\frac{n!}{\nu_1!\cdots\nu_m!}$ разбиениям совокупности n точек $x_1, \ldots, x_n$ на m систем по $\nu_1, \ldots, \nu_m$ точек.

Заметим, между прочим, что проверку выполнения условий (9)—(11) полученными выражениями (17) можно провести и непосредственно, без обращения к «производящему функционалу» $S(g)$ (15).

Нетрудно видеть далее, что формулы (17) дают самое общее выражение для S_n, совместимое с наложенными требованиями, поскольку здесь в S_n, кроме $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_{n-1}$, входящих также и в $S_1, \ldots, S_{n-1}$, содержится еще аддитивный член типа (14), а мы ранее установили, что S_n определяется через $S_1, \ldots, S_{n-1}$ как раз с точностью до такого аддитивного члена.

Оказывается, повидимому, что рассматриваемая динамическая система характеризуется не одним лагранжианом, а цепочкой лагранжианов:

$$\Lambda_1(x), \ldots, \Lambda_n(x_1, \ldots, x_n), \ldots$$

Однако по этому поводу необходимо заметить, что физический смысл имеет вообще только состояние полного включения взаимодействия, когда $g = 1$. В этом же случае, как видно из (15):

$$S = T\left\{e^{i\int L_e(x)\,dx}\right\}, \qquad (18)$$

где

$$L_e(x) = \mathscr{L}(x) + \sum_{(\nu\geqslant 2)} \frac{1}{\nu!}\int \Lambda_\nu(x, x_1, \ldots, x_{\nu-1})\,dx_1\cdots dx_{\nu-1}. \qquad (19)$$

Таким образом, настоящий оператор рассеяния S фактически определяется одним лагранжианом $L_e(x)$. В этом эффективном лагранжиане мы по произволу можем относить его части к членам различных порядков в сумме (19), изменяя тем самым лишь математические операции «включения и выключения взаимодействия», что не должно оказывать влияния на физические величины, характеризующие динамическую систему, поскольку они относятся к действительному состоянию полного включения взаимодействия.

Перейдем теперь к вопросу об интегрируемости получаемых полилокальных операторов $S_n(x_1, \ldots, x_n)$.

Заметим, как в свое время уже указывалось Штюкельбергом, что обычное определение S-произведения при помощи введения хронологического порядка следования операторов эффективно лишь при отсутствии совпадения аргументов $x_1, \ldots, x_n$, а ввиду сингулярности соответствующих коэффициентных функций «доопределение» их в областях совпадения аргументов непосредственно не проводится и представляет особую проблему.

Заметим далее, что вопрос состоит здесь, строго говоря, не в определении коэффициентных функций операторов $S_n(x_1, \ldots, x_n)$ в областях, где $x_r = x_s$, а в установлении правил их интеграции в бесконечно малых окрестностях таких областей, поскольку нам необходимо определить коэффициентные функции S_n не как обычные функции, а как интегрируемые сингулярные функции — «ядра» соответствующих функционалов [4].

Если не обращать внимания на данную трудность и формально воспользоваться теоремой Вика, то мы придем к выражениям вида:

$$\prod_{a<b} D^c(x_a - x_b), \qquad (20)$$

состоящим из произведений причинных (каузальных) D^c-функций.

Переходя здесь к представлению Фурье, получим интегралы с известными «ультрафиолетовыми» расходимостями.

В этом проявляется то, что произведение сингулярных причинных функций (20) не определено как интегрируемая сингулярная функция.

Интересно отметить, что подобных трудностей не возникает в том случае, когда мы имеем дело с обычным произведением операторов.

Так, например, коэффициентные функции обычного произведения локальных операторов

$$\mathscr{L}(x_1)\cdots\mathscr{L}(x_n)$$

представляются произведениями

$$\prod_{(a<b)} D^{(-)}(x_a - x_b) \tag{21}$$

отрицательно-частотных частей D-функций и непосредственно определяются как интегрируемые сингулярные функции.

Здесь существенно то, что при переходе к представлению Фурье получающиеся интегралы для Фурье-образов выражений (21) фактически берутся по конечной импульсной области и потому оказываются сходящимися.

В силу этого же обстоятельства устанавливается и более общая теорема о том, что если полилокальные операторы

$$A(x_1, \ldots, x_k), \quad B(x_{k+1}, \ldots, x_n)$$

с независимыми аргументами интегрируемы, то будет интегрируемым и полилокальный оператор, представляющий их обычное произведение

$$A(x_1, \ldots, x_k)\ B(x_{k+1}, \ldots, x_n). \tag{22}$$

Более того, в выражениях типа (22) возможно проводить несобственный предельный переход.

Таким образом, «проблемы доопределения» для обычных операторных произведений не возникает; ее появление обусловлено операцией хронологического упорядочения.

Решение этой проблемы для T-произведений может быть проведено следующим путем.

Регуляризуем D-функции, например, при помощи введения дополнительных масс M по Паули-Вилларсу. Этим мы добиваемся того, что коэффициентные функции выражений:

$$S_n^M = i^n \operatorname{reg}_M T(L(x_1) \cdots L(x_n)) \tag{23}$$

оказываются непрерывными. Тем самым, при конечных, фиксированных M вопрос о доопределении T-произведений не ставится, и данные полилокальные операторы (23) удовлетворяют всем нашим условиям.

Трудности появятся при переходе к процессу снятия регуляризации, когда дополнительные фиктивные массы устремляются к бесконечности. Оказывается, что тогда коэффициентные функции операторов (22) не стремятся к пределу, даже в несобственном смысле, и потому нельзя определять S_n как

$$\lim_{M \to \infty} S_n^M(x_1, \ldots, x_n).$$

Можно, однако, показать, что для данного лагранжиана $L(x)$ можно построить цепочку квазилокальных операторов

$$\Lambda_2^M(x_1, x_2), \ \ldots, \ \Lambda_n^M(x_1, \ldots, x_n), \ldots$$

с коэффициентами, зависящими от M таким образом, что выражения типа (17):

$$\begin{aligned} S_n^M(x_1, \ldots, x_n) &= i^n \operatorname{reg}_M T(L(x_1) \cdots L(x_n)) + \\ &+ \sum_{\substack{2 \leqslant m \leqslant n-1 \\ \Sigma \nu_j = n,\ \nu \geqslant 1}} \frac{i^m}{m!} P(x_1, \ldots, x_{\nu_1} | \ldots | \ldots, x_n) \operatorname{reg}_M \times \\ &\times T\{\Lambda_{\nu_1}^M(x_1, \ldots, x_{\nu_1}) \cdots \Lambda_{\nu_m}^M(\ldots, x_n)\} + i\Lambda_n^M(x_1, \ldots, x_n) \end{aligned} \tag{24}$$

являются уже сходящимися, в несобственном смысле.

В силу этого обстоятельства мы и уславливаемся определять $S_n(x_1, \ldots, x_n)$ как несобственный предел выражений (24) при $M \to \infty$.

Получаемые таким путем полилокальные операторы по определению являются интегрируемыми. Кроме того, они удовлетворяют всем условиям (9)—(11).

Действительно, выражения (24) этим условиям удовлетворяют при конечных M, возможность предельного перехода в соотношении (9) тривиальна, а в соотношениях (10)—(11) она обеспечивается теоремой о свойствах обычного произведения двух полилокальных операторов с независимыми аргументами.

Данное принципиальное определение интегрируемых полилокальных операторов S_n практически раскрывается на диаграммах Фейнмана, как применение особой вычитательной процедуры [5], аналогичной обычной процедуре Дайсона—Салама.

Подчеркнем, что здесь возможны две совершенно, впрочем, эквивалентные точки зрения.

Так, можно считать, что указанным путем мы совершаем доопределение T-произведения в смысле Штюкельберга и получаем новое T'-произведение, автоматически приводящее к интегрируемым полилокальным операторам:

$$S_n = i^n T'(L(x_1)\cdots L(x_n)).$$

С этой точки зрения, имеем символически:

$$S = T'\left(e^{i\int L(x)\,dx}\right).$$

С тем же правом можем оставаться и при обычном определении T-произведения, имеющем полный смысл при работе с регуляризованными причинными функциями, до перехода к пределу:

Тогда символически

$$S = \lim_{M\to\infty} \mathrm{reg}_M\, T\left(e^{i\int (L(x)+L_c(x))\,dx}\right),$$

где

$$L_c(x) = \sum_{(\nu\geqslant 2)} \frac{1}{\nu!}\int \Lambda_\nu^M(x, x_1, \ldots, x_{\nu-1})\,dx_1\cdots dx_{\nu-1}. \qquad (25)$$

С этой точки зрения, данный «затравочный» лагранжиан $L(x)$ нужно дополнить «контр-членами» $L_c(x)$. Их коэффициенты в разложении (25) конечны при фиксированных M, но вообще стремятся к ∞ при $M \to \infty$.

Эти расходимости в $L_c(x)$ служат таким образом для компенсации расходимостей, появляющихся в операторе рассеяния от $L(x)$.

Цитированная литература

1. Stueckelberg E. C. G., Rivier D., Helv. Phys. Acta, 23, Suppl. 3, 23[illegible] (1950).
2. Stueckelberg E. C. G., Green T. A., Helv. Phys. Acta, 24, 153 (1951).
3. Stueckelberg E. C. G., Petermann A., Helv. Phys. Acta, 26, 499 (1953).
4. Боголюбов Н. Н., Парасюк О. С., ДАН СССР, *1* (1954).
5. Боголюбов Н. Н., Парасюк О. С., ДАН СССР, *2* (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XIX, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ IX ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИИ

(Продолжение, см. № 6 за 1954 г. и № 1 за 1955 г.)

Материалы Совещания по $\beta-\gamma$-спектроскопии

(Москва, 18—22 февраля 1954 г.)

(Продолжение, см. № 5 за 1954 г.)